

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

A61K 7/04

F I

A61K 7/04

テーマコード (参考)

4C083

審査請求 有 請求項の数 78 O L 外国語出願 (全 109 頁)

(21) 出願番号	特願2003-336450 (P2003-336450)	(71) 出願人	391023932
(22) 出願日	平成15年9月26日 (2003.9.26)		ロレアル
(31) 優先権主張番号	0211949		LOREAL
(32) 優先日	平成14年9月26日 (2002.9.26)		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100064908
(31) 優先権主張番号	0216437		弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成14年12月20日 (2002.12.20)	(74) 代理人	100108578
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 高橋 昭男
(31) 優先権主張番号	0306121	(74) 代理人	100089037
(32) 優先日	平成15年5月21日 (2003.5.21)		弁理士 渡邊 隆
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロックポリマーを含むマニキュア組成物

## (57) 【要約】

【課題】 爪上で良好な保持力及び摩耗耐性を示す光沢性の皮膜を得ること

【解決手段】 有機溶媒を含む化粧品的に許容可能な媒体中に、少なくとも1つのブロックポリマーを含み、30℃の温度及び20Hzの振動数で0.4以上のタンジェントデルタ (tgδ) 減衰力を有する皮膜を形成可能なマニキュア組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機溶媒を含む化粧品的に許容可能な媒体中に、

少なくとも1つのブロックポリマーを含み、

30℃の温度及び20Hzの振動数で0.4以上のタンジェントデルタ（ $\tan \delta$ ）減衰力を有する皮膜を形成可能なマニキュア組成物。

【請求項2】

前記組成物の皮膜が30℃の温度及び20Hzの振動数で0.5以上のタンジェントデルタ（ $\tan \delta$ ）減衰力を有する請求項1記載の組成物。

【請求項3】

前記組成物の皮膜が30℃の温度及び0.1Hzの振動数で1MPa以上、好ましくは5MPa以上、より好ましくは10MPa以上の貯蔵弾性率 $E'$ を有する請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】

前記組成物が5%以上の、特に5%から500%の範囲の、好ましくは15%以上の、特に15%から400%の範囲の、破壊歪み $\delta_r$ 、及び／又は、20℃の温度で0.2J/cm<sup>3</sup>以上の単位体積当たりの破壊エネルギー $W_r$ を有する皮膜を形成可能である、請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】

前記ブロックポリマーが、異なるガラス転移温度（ $T_g$ ）の、少なくとも第1のブロックと少なくとも第2のブロックとを含み、

前記第1及び第2のブロックは、前記第1のブロックの少なくとも1つの構成モノマーと前記第2のブロックの少なくとも1つの構成モノマーとを含む中間セグメントを介して一緒に連結されている、請求項1乃至4のいずれかに記載の組成物。

【請求項6】

前記ブロックポリマーの前記第1及び第2のブロックが互いに非混和性である、請求項1乃至5のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】

前記ブロックポリマーの第1のブロックが、

- a) 40℃以上の $T_g$ を有するブロック、
- b) 20℃以下の $T_g$ を有するブロック、
- c) 20℃から40℃の間の $T_g$ を有するブロック

から選択され、

前記第2のブロックが前記第1のブロックとは異なるカテゴリーa)、b)又はc)から選択される、請求項6記載の組成物。

【請求項8】

40℃以上の $T_g$ を有するブロックが、全て又は部分的に、40℃以上のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーの1以上から誘導される、請求項7記載の組成物。

【請求項9】

対応するホモポリマーが40℃以上のガラス転移温度を有するモノマーが下記：

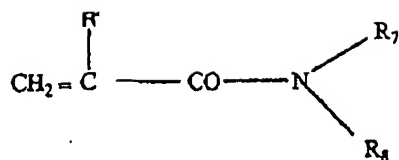
- 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_1$ （式中、 $R_1$ は、メチル、エチル、プロピル又はイソブチル基等の直鎖又は分岐の1から4の炭素原子を含む非置換アルキル基を表し、或いは、 $R_1$ は $\text{C}_4$ から $\text{C}_{12}$ シクロアルキル基を表す）のメタクリレート、
- 式 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_2$ （式中、 $R_2$ は、イソボルニル基等の $\text{C}_4$ から $\text{C}_{12}$ シクロアルキル基又はtert-ブチル基を表す）のアクリレート、
- 式

10

20

30

40



(式中、 $\text{R}_7$  及び  $\text{R}_8$  は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、又は、*n*-ブチル、*t*-ブチル、イソプロピル、イソヘキシル、イソオクチル又はイソノニル基等の直鎖又は分岐  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$  アルキル基を表し；或いは、 $\text{R}_7$  は H を表し、且つ、 $\text{R}_8$  は 1, 1-ジメチル-3-オキソブチル基を表す。 $\text{R}'$  は H 又はメチルを表す) の (メタ) アクリルアミド、

10

並びに、これらの混合物

のモノマーから選択される、請求項 8 記載の組成物。

#### 【請求項 10】

対応するホモポリマーが 40℃ 以上のガラス転移温度を有するモノマーがメチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート及びイソボルニル (メタ) アクリレート、並びに、これらの混合物から選択される、請求項 8 又は 9 記載の組成物。

#### 【請求項 11】

前記 20℃ 以下の  $T_g$  を有するブロックが、全て又は部分的に、20℃ 以下のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーの 1 以上から誘導される、請求項 7 記載の組成物。

20

#### 【請求項 12】

対応するホモポリマーが 20℃ 以下のガラス転移温度を有するモノマーが下記：

— 式  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_3$  (式中、 $\text{R}_3$  は、*tert*-ブチル基以外の、直鎖又は分岐の  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$  非置換アルキル基を表し、任意に、O、N 及び S から選択される 1 以上のヘテロ原子が介在する) のアクリレート、

— 式  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_4$  (式中、 $\text{R}_4$  は、直鎖又は分岐の  $\text{C}_6-\text{C}_{12}$  非置換アルキル基を表し、任意に、O、N 及び S から選択される 1 以上のヘテロ原子が介在する) のメタクリレート、

— 式  $\text{R}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$  (式中、 $\text{R}_5$  は、直鎖又は分岐  $\text{C}_4-\text{C}_{12}$  アルキル基を表す) のビニルエステル、

30

—  $\text{C}_4-\text{C}_{12}$  アルコール及びビニルアルコールエーテル、

— *N*-オクチルアクリルアミド等の  $\text{N}-(\text{C}_4-\text{C}_{12})$  アルキルアクリルアミド

— 並びに、これらの混合物

のモノマーから選択される、請求項 11 記載の組成物。

#### 【請求項 13】

対応するホモポリマーが 20℃ 以下のガラス転移温度を有するモノマーがアルキル鎖 (但し、*tert*-ブチル基は除く) が 1 から 10 の炭素原子を含むアルキルアクリレートから選択される、請求項 12 記載の組成物。

#### 【請求項 14】

40

20℃ から 40℃ の間の  $T_g$  を有するブロックが、全て又は部分的に、20℃ から 40℃ の間のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーの 1 以上から誘導される、請求項 7 記載の組成物。

#### 【請求項 15】

20℃ から 40℃ の間の  $T_g$  を有するブロックが、全て又は部分的に、対応するホモポリマーが 40℃ 以上の  $T_g$  を有するモノマー、並びに、対応するホモポリマーが 20℃ 以下の  $T_g$  を有するモノマーから誘導される、請求項 14 記載の組成物。

#### 【請求項 16】

20℃ から 40℃ の間の  $T_g$  を有するブロックが、全て又は部分的に、メチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、トリフルオロエチルメ

50

タクリレート、ブチルアクリレート及び２－エチルヘキシルアクリレート、並びに、これらの混合物から選択されるモノマーから誘導される、請求項１４又は１５記載の組成物。

【請求項１７】

前記ブロックポリマーが少なくとも第１のブロックと少なくとも第２のブロックとを含み、

前記第１のブロックは４０℃以上のガラス転移温度（ $T_g$ ）を有し、

前記第２のブロックは２０℃以下のガラス転移温度を有し、

前記第１及び第２のブロックは、前記第１のブロックの少なくとも１つの構成モノマーと前記第２のブロックの少なくとも１つの構成モノマーとを含む中間セグメントを介して一緒に連結されている、請求項１乃至４のいずれかに記載の組成物。

10

【請求項１８】

前記ブロックポリマーの前記第１のブロックが、全て又は部分的に、４０℃以上のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーの１以上から誘導される、請求項１７記載の組成物。

【請求項１９】

前記第１のブロックが、４０℃以上のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーから誘導されるコポリマーである、請求項１７記載の組成物。

【請求項２０】

対応するホモポリマーが４０℃以上のガラス転移温度を有するモノマーが下記：

－ 式  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_1$ （式中、 $R_1$ は、メチル、エチル、プロピル又はイソブチル基等の直鎖又は分岐の１から４の炭素原子を含む非置換アルキル基を表し、

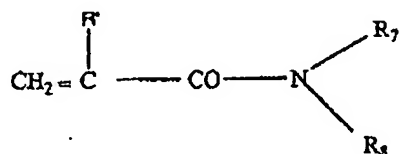
20

或いは、 $R_1$ は  $\text{C}_4$  から  $\text{C}_{12}$  シクロアルキル基を表す）のメタクリレート、

－ 式  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_2$ （式中、 $R_2$ は、イソボルニル基等の  $\text{C}_4$  から  $\text{C}_{12}$  シクロアルキル基又はtert-ブチル基を表す）のアクリレート、

－ 式

【化２】



30

（式中、 $R_7$ 及び $R_8$ は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、又は、n-ブチル、t-ブチル、イソプロピル、イソヘキシル、イソオクチル又はイソノニル基等の直鎖又は分岐  $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$  アルキル基を表し；或いは、 $R_7$ はHを表し、且つ、 $R_8$ は1, 1-ジメチル-3-オキソブチル基を表す。 $R'$ はH又はメチルを表す）の（メタ）アクリルアミド、

－ 並びに、これらの混合物

のモノマーから選択される、請求項１８又は１９記載の組成物。

【請求項２１】

対応するホモポリマーが４０℃以上のガラス転移温度を有するモノマーがメチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート及びイソボルニル（メタ）アクリレート、並びに、これらの混合物から選択される、請求項１８乃至２０のいずれかに記載の組成物。

40

【請求項２２】

前記ブロックポリマーの前記第１のブロックの割合がポリマーの重量の２０から９０％、好ましくは３０から８０％、より好ましくは５０から７０％の範囲である、請求項１７乃至２１のいずれかに記載の組成物。

【請求項２３】

前記第２のブロックが、全て又は部分的に、２０℃以下のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーの１以上から誘導される、請求項１７乃至２２のいずれかに記載のポリマー。

50



【請求項 24】

前記第2のブロックが、20℃以下のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーから誘導されるホモポリマーである、請求項17乃至22のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 25】

対応するホモポリマーが20℃以下のガラス転移温度を有するモノマーが下記：

－ 式  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_3$ （式中、 $\text{R}_3$ は、tert-ブチル基以外の、直鎖又は分岐の  $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$  非置換アルキル基を表し、任意に、O、N及びSから選択される1以上のヘテロ原子が介在する）のアクリレート、

－ 式  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_4$ （式中、 $\text{R}_4$ は、直鎖又は分岐の  $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$  非置換アルキル基を表し、任意に、O、N及びSから選択される1以上のヘテロ原子が介在する）のメタクリレート、

－ 式  $\text{R}_5 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2$ （式中、 $\text{R}_5$ は、直鎖又は分岐  $\text{C}_4 - \text{C}_{12}$  アルキル基を表す）のビニルエステル、

－  $\text{C}_4 - \text{C}_{12}$  アルコール及びビニルアルコールエーテル、

－ N-オクチルアクリルアミド等の  $\text{N} - (\text{C}_4 - \text{C}_{12})$  アルキルアクリルアミド

－ 並びに、これらの混合物

のモノマーから選択される、請求項23又は24記載の組成物。

【請求項 26】

対応するホモポリマーが20℃以下のガラス転移温度を有するモノマーがアルキル鎖（但し、tert-ブチル基は除く）が1から10の炭素原子を含むアルキルアクリレートから選択される、請求項23乃至25のいずれかに記載の組成物。

【請求項 27】

20℃以下のT<sub>g</sub>を有する前記第2のブロックの割合がポリマーの重量の5から75%、好ましくは15から50%、より好ましくは25から45%の範囲である、請求項20乃至26のいずれかに記載の組成物。

【請求項 28】

前記ブロックポリマーが少なくとも第1のブロックと少なくとも第2のブロックとを含み、

前記第1のブロックは20℃から40℃の間のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を有し、

前記第2のブロックは20℃以下のT<sub>g</sub>又は40℃以上のT<sub>g</sub>を有し、

前記第1及び第2のブロックは、前記第1のブロックの少なくとも1つの構成モノマーと前記第2のブロックの少なくとも1つの構成モノマーとを含む中間セグメントを介して一緒に連結されている、請求項1乃至4のいずれかに記載の組成物。

【請求項 29】

20℃から40℃の間のT<sub>g</sub>を有する前記第1のブロックが、全て又は部分的に、20℃から40℃の間のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーの1以上から誘導される、請求項28記載の組成物。

【請求項 30】

20℃から40℃の間のT<sub>g</sub>を有する前記第1のブロックが、対応するホモポリマーが40℃以上のT<sub>g</sub>を有するモノマーと、対応するホモポリマーが20℃以下のT<sub>g</sub>を有するモノマーから誘導されるコポリマーである、請求項28又は29記載の組成物。

【請求項 31】

20℃から40℃の間のT<sub>g</sub>を有する前記第1のブロックが、メチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタアクリレート、ブチルアクリレート、及び、2-エチルヘキシルアクリレート、並びに、これらの混合物から選択される、請求項28乃至30のいずれかに記載の組成物。

【請求項 32】

20℃から40℃の間のT<sub>g</sub>を有する前記第1のブロックの割合がポリマーの重量の10から85%、好ましくは30から80%、より好ましくは50から70%の範囲である、

請求項 28 乃至 31 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 33】

前記ブロックポリマーの 40℃ 以上の T<sub>g</sub> を有する前記第 2 のブロックが、全て又は部分的に、40℃ 以上のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーの 1 以上から誘導される、請求項 28 乃至 32 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 34】

前記ブロックポリマーの 40℃ 以上の T<sub>g</sub> を有する前記第 2 のブロックが、40℃ 以上のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーから誘導されるホモポリマーである、請求項 28 乃至 33 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 35】

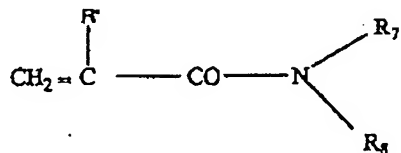
対応するホモポリマーが 40℃ 以上のガラス転移温度を有するモノマーが下記：

— 式  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_1$ （式中、 $\text{R}_1$  は、メチル、エチル、プロピル又はイソブチル基等の直鎖又は分岐の 1 から 4 の炭素原子を含む非置換アルキル基を表し、或いは、 $\text{R}_1$  は  $\text{C}_4$  から  $\text{C}_{12}$  シクロアルキル基を表す）のメタクリレート、

— 式  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_2$ （式中、 $\text{R}_2$  は、イソボルニル基等の  $\text{C}_4$  から  $\text{C}_{12}$  シクロアルキル基又は tert-ブチル基を表す）のアクリレート、

— 式

【化 3】



（式中、 $\text{R}_7$  及び  $\text{R}_8$  は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、又は、n-ブチル、t-ブチル、イソプロピル、イソヘキシル、イソオクチル又はイソノニル基等の直鎖又は分岐  $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$  アルキル基を表し；或いは、 $\text{R}_7$  は H を表し、且つ、 $\text{R}_8$  は 1, 1-ジメチル-3-オキソブチル基を表す。 $\text{R}'$  は H 又はメチルを表す）の（メタ）アクリルアミド、

— 並びに、これらの混合物

のモノマーから選択される、請求項 30 乃至 34 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 36】

対応するホモポリマーが 40℃ 以上のガラス転移温度を有するモノマーがメチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート及びイソボルニル（メタ）アクリレート、並びに、これらの混合物から選択される、請求項 30 乃至 35 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 37】

40℃ 以上の T<sub>g</sub> を有する前記第 2 のブロックの割合がポリマーの重量の 10 から 85 %、好ましくは 20 から 70 %、より好ましくは 30 から 70 % の範囲である、請求項 28 乃至 36 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 38】

20℃ 以下の T<sub>g</sub> を有する前記第 2 のブロックが、全て又は部分的に、20℃ 以下のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーの 1 以上から誘導される、請求項 28 乃至 32 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 39】

前記ブロックポリマーの 20℃ 以下の T<sub>g</sub> を有する前記第 2 のブロックが、20℃ 以下のガラス転移温度を有するホモポリマーを調製するモノマーから誘導されるホモポリマーである、請求項 28 乃至 32 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 40】

対応するホモポリマーが 20℃ 以下のガラス転移温度を有するモノマーが下記：

— 式  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_3$ （式中、 $\text{R}_3$  は、tert-ブチル基以外の、直鎖又は分岐の  $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$  非置換アルキル基を表し、任意に、O、N 及び S から選択される 1 以上の

10

20

30

40

50

ヘテロ原子が介在する)のアクリレート、

— 式  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_4$  (式中、 $\text{R}_4$  は、直鎖又は分岐の  $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$  非置換アルキル基を表し、任意に、O、N及びSから選択される1以上のヘテロ原子が介在する)のメタクリレート、

— 式  $\text{R}_5 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2$  (式中、 $\text{R}_5$  は、直鎖又は分岐  $\text{C}_4 - \text{C}_{12}$  アルキル基を表す)のビニルエステル、

—  $\text{C}_4 - \text{C}_{12}$  アルコール及びビニルアルコールエーテル、

— N-オクチルアクリルアミド等の  $\text{N} - (\text{C}_4 - \text{C}_{12})$  アルキルアクリルアミド

— 並びに、これらの混合物

のモノマーから選択される、請求項38又は39記載の組成物。

10

#### 【請求項41】

そのホモポリマーが20℃以下のガラス転移温度を有するモノマーが、アルキル鎖(但し、tert-ブチル基は除く)が1から10の炭素原子を含むアルキルアクリレートから選択される、請求項38乃至40のいずれかに記載の組成物。

#### 【請求項42】

前記ブロックポリマーの20℃以下のガラス転移温度を有する前記ブロックの割合がポリマーの重量の20から90%、好ましくは30から80%、より好ましくは50から70%の範囲である、請求項38乃至41のいずれかに記載の組成物。

#### 【請求項43】

前記第1のブロック及び/又は第2のブロックが少なくとも1つの追加のモノマーを含む、請求項1乃至42のいずれかに記載の組成物。

20

#### 【請求項44】

前記追加のモノマーが、親水性モノマー及び1以上のケイ素原子を含むエチレン性不飽和モノマー、並びに、これらの混合物から選択される、請求項1乃至43記載の組成物。

#### 【請求項45】

前記追加のモノマーが、

— 少なくとも1つのカルボン酸又はスルホン酸官能性を含むエチレン性不飽和モノマー、

— 式  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_6$  (式中、 $\text{R}_6$  は、メチル、エチル、プロピル又はイソブチル基等の1から4の炭素原子を含む直鎖又は分岐アルキル基を表し、前記アルキル基は、ヒドロキシ基(例えば、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート)及びハロゲン原子(Cl、Br、I又はF)(例えば、トリフルオロエチルメタクリレート)から選択される1以上の置換基で置換されている)のメタクリレート、

30

— 式  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_9$  (式中、 $\text{R}_9$  は、O、N及びSから選択される1以上のヘテロ原子が任意に介在する直鎖又は分岐  $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$  アルキル基を表し、前記アルキル基は、ヒドロキシ基及びハロゲン原子(Cl、Br、I又はF)から選択される1以上の置換基で置換されている)のメタクリレート、

— 式  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$  (式中、 $\text{R}_{10}$  はヒドロキシ基(例えば、2-ヒドロキシプロピルアクリレート及び2-ヒドロキシエチルアクリレート)及びハロゲン原子(Cl、Br、I又はF)から選択される1以上の置換基で置換されている直鎖又は分岐  $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$  アルキル基を表し、或いは、 $\text{R}_{10}$  は、例えばメトキシ-POE等の5から30回のオキシエチレン単位の繰り返しを有する( $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ )アルキル-O-POE(ポリオキシエチレン)を表し、或いは、 $\text{R}_{10}$  は、5から30のエチレンオキシド単位を含むポリオキシエチレン化基を表す)のアクリレート、

40

— 少なくとも1つの第3級アミン官能性を含むエチレン性不飽和モノマー、及び、

— これらの混合物

から選択される請求項43又は44記載の組成物。

#### 【請求項46】

前記追加のモノマーが、アクリル酸、メタクリル酸及びトリフルオロエチルメタクリレー

50

ト、並びに、これらの混合物から選択される、請求項 4 3 乃至 4 5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 4 7】

前記追加のモノマーが、前記ブロックポリマーの前記第 1 及び／又は第 2 のブロックの全重量に対して、1 から 3 0 重量 % を占める、請求項 4 3 乃至 4 6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 4 8】

前記ブロックポリマーの前記第 1 及び第 2 のブロックのそれぞれが、(メタ) アクリル酸エステルから選択される少なくとも 1 つのモノマー、及び、最終的に (メタ) アクリル酸から選択される少なくとも 1 つのモノマー並びにそれらの混合物を含む、請求項 1 乃至 4 7 のいずれかに記載の組成物。 10

【請求項 4 9】

前記ブロックポリマーの前記第 1 及び第 2 のブロックのそれぞれが、アクリル酸から選択される少なくとも 1 つのモノマー、(メタ) アクリル酸、及び、最終的に (メタ) アクリル酸から選択される少なくとも 1 つのモノマー、並びに、これらの混合物から全体的に誘導される、請求項 1 乃至 4 8 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5 0】

前記第 1 及び第 2 のブロックのガラス転移温度の差が 1 0 ℃、好ましくは 2 0 ℃、より好ましくは 3 0 ℃、更により好ましくは 4 0 ℃より大きい、請求項 1 乃至 4 9 のいずれかに記載の組成物。 20

【請求項 5 1】

前記ブロックポリマーの前記中間ブロックが前記第 1 及び第 2 のブロックのガラス転移温度の間のガラス転移温度を有する、請求項 1 乃至 5 0 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5 2】

前記ブロックポリマーが、2 以上、好ましくは 2 . 5 以上、より好ましくは 2 . 8 以上の多分散性指標を有する、請求項 1 乃至 5 1 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5 3】

前記ブロックポリマーが 2 . 8 から 6 の間の多分散性指標を有する、請求項 1 乃至 5 2 のいずれかに記載の組成物。 30

【請求項 5 4】

前記ブロックポリマーが皮膜形成性直鎖ブロックエチレンポリマーである、請求項 1 乃至 5 3 のいずれかに記載の組成物。 30

【請求項 5 5】

前記ブロックポリマーの重量平均分子量 (Mw) が 3 0 0 0 0 0 以下である、請求項 1 乃至 5 4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5 6】

前記ブロックポリマーの重量平均分子量 (Mw) が 3 5 0 0 0 から 2 0 0 0 0 0、好ましくは 4 5 0 0 0 から 1 5 0 0 0 0 の範囲である、請求項 1 乃至 5 5 のいずれかに記載の組成物。 40

【請求項 5 7】

前記ブロックポリマーの数平均分子量 (Mn) が 7 0 0 0 0 以下である、請求項 1 乃至 5 6 のいずれかに記載の組成物。 40

【請求項 5 8】

前記ブロックポリマーの数平均分子量 (Mn) が 1 0 0 0 0 から 6 0 0 0 0、好ましくは 1 2 0 0 0 から 5 0 0 0 0 の間である、請求項 1 乃至 5 7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5 9】

前記ブロックポリマーが、pH 調整のない室温 (2 5 ℃) で、水、又は、水及び 2 から 5 の炭素原子を有する直鎖又は分岐低級モノアルコールの混合物中に少なくとも 1 重量 % の活性物質含量まで溶解しない、請求項 1 乃至 5 8 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6 0】

前記ブロックポリマーがエラストマーではない、請求項 1 乃至 59 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 61】

前記ブロックポリマーが、組成物の全重量の 0.1 から 60 重量%、好ましくは 0.5 から 50 重量%、より好ましくは 1 から 40 重量%のポリマー活性物質を含む、請求項 1 乃至 60 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 62】

前記有機溶媒が、

- － 室温で液体のケトン、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン又はアセトン；
- － 室温で液体のアルコール、例えば、エタノール、イソプロパノール、ジアセトンアルコール、2-ブトキシエタノール又はシクロヘキサノール；
- － 室温で液体のグリコール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ペンチレングリコール又はグリセリン；
- － 室温で液体のプロピレングリコール、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート又はジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル；
- － 環状エーテル、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン；
- － 短鎖エステル（全体で 3 から 8 の炭素原子を含む）、例えば、エチルアセテート、メチルアセテート、プロピルアセテート、イソプロピルアセテート、*n*-ブチルアセテート、イソペンチルアセテート、メトキシプロピルアセテート又はブチラクトレート；
- － 室温で液体のエーテル、例えば、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル又はジクロロジエチルエーテル；
- － 室温で液体のアルカン、例えば、デカン、ヘプタン、ドデカン又はシクロヘキサン；
- － アルキルスルホキシド、例えば、ジメチルスルホキシド；
- － 室温で液体のアルデヒド、例えば、ベンズアルデヒド又はアセトアルデヒド；
- － 複素環化合物、例えば、テトラヒドロフラン；
- － プロピレンカーボネート又は 3-エトキシプロピオン酸エチル；
- － これらの混合物

から選択される有機溶媒を含む、請求項 61 記載の組成物。

【請求項 63】

前記有機溶媒が 0.422 から 0.725 の範囲の極性 *P* を有する、請求項 1 乃至 62 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 64】

前記有機溶媒が組成物の全重量に対して 10 から 95 重量%、好ましくは 15 から 80 重量%、より好ましくは 20 から 60 重量%の範囲を占める、請求項 1 乃至 63 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 65】

追加の皮膜形成ポリマーを含む、請求項 1 乃至 64 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 66】

前記皮膜形成ポリマーが組成物の全重量に対して 0.1 から 60 重量%、好ましくは 2 から 40 重量%、より好ましくは 5 から 25 重量%の含量で存在する、請求項 65 記載の組成物。

【請求項 67】

組成物の全重量に対して 20 重量%未満、好ましくは 15 重量%未満、より好ましくは 10 重量%未満、更により好ましくは 5 重量%未満の量の可塑剤を含む、請求項 1 乃至 66 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 68】

染料を含む、請求項 1 乃至 67 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 69】

前記染料が組成物の全重量に対して 0.01 から 50 重量%、好ましくは 0.01 から 30 重量%の範囲の含量で存在する、請求項 68 記載の組成物。

【請求項 70】

請求項 1 乃至 69 のいずれかに記載のマニキュア組成物の少なくとも 1 つの被覆を爪上に塗布することを含む、爪の非治療的美容メイクアップ又はケア方法。

【請求項 71】

請求項 1 乃至 69 のいずれかに記載の、30℃の温度及び 20 Hz の振動数で 0.4 以上のタンジェントデルタ ( $\tan \delta$ ) 減衰力を有する皮膜を形成可能な、少なくとも 1 つのブロックポリマーを含むマニキュア組成物の、爪に適用される、良好な保持力と摩耗耐性を示す光沢性皮膜を得るための使用

10

【請求項 72】

i) 蓋で閉止される少なくとも 1 つの区画を規定する容器、及び、

ii) 前記区画内部に受容される、請求項 1 乃至 69 のいずれかに記載の組成物を含むマニキュア製品。

【請求項 73】

前記容器の少なくとも一部がガラス製である、請求項 72 記載のマニキュア製品。

【請求項 74】

前記容器の少なくとも一部がガラス以外の材料、例えば熱可塑性物質又は金属、製である、請求項 72 記載のマニキュア製品。

【請求項 75】

前記容器の閉止位置において、前記蓋がネジ係合により前記容器と連結している、請求項 72 乃至 74 のいずれかに記載のマニキュア製品。

20

【請求項 76】

前記容器の閉止位置において、前記蓋がネジ係合以外の態様、例えばはめ込みより前記容器と連結している、請求項 72 乃至 74 のいずれかに記載のマニキュア製品。

【請求項 77】

少なくとも 1 つの毛房を有するブラシの形状の塗布要素を備える、請求項 72 乃至 74 のいずれかに記載のマニキュア組成物。

【請求項 78】

少なくとも 1 つの毛房を有するブラシ以外の形状、例えばスパチュラ、の塗布要素を備える、請求項 72 乃至 74 のいずれかに記載のマニキュア組成物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ブロックポリマーを含むマニキュア組成物に関する。本発明はまた、爪のメイクアップ又はケア方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

マニキュア組成物は爪のメイクアップ製品としてのベースコート又は爪のメイクアップ製品の上に塗布されるトップコートとして、あるいは、美容爪ケア製品として使用される。

40

【0003】

例えば爪に塗布される、任意に可塑剤、顔料、レオロジー剤及び溶媒と共に通常少なくとも 1 つの皮膜形成ポリマーを含む溶媒系マニキュア又はネイルケア組成物等のタイプの組成物が知られている。

【0004】

現在のところ、ニトロセルロースは依然として主要な皮膜形成ポリマーであり、それは最適な光沢及び保持色を備えた配合中で溶媒系マニキュアにおいて最も広く使用されてい

50

る。

#### 【0005】

ニトロセルロースを含む配合は満足のいく硬度及び光沢のレベルを備えた皮膜を得ることを可能とするが、爪への付着力に欠ける。この欠点は、可塑剤の添加により克服されるかもしれないが、この場合、ニトロセルロースのそれと匹敵する多量の可塑剤と共樹脂が使用されねばならない。

#### 【0006】

更に、これらの配合中の可塑剤の存在は、皮膜形成及び乾燥後において、皮膜特性の経時変化をもたすが、それは乾燥後の皮膜に含まれる残留溶媒の遅い蒸発及び特に蒸発による可塑剤の一部の喪失によるものであって、これらは皮膜が経時で硬化し、チップ耐性が乏しくなるという結果を導く。 10

【特許文献1】欧州特許出願公開第648485号

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

本発明者らは、マニキュアにおいてニトロセルロースをポリアクリル酸及び例えば欧州特許出願公開第648485号に記載される水性ポリウレタン分散物等のポリウレタン等の他の皮膜形成剤で置換する検討を行ってきたが、特に保持力と水又は洗剤等の外的要因に対する耐性の点で満足のいくものは得られなかった。

#### 【課題を解決するための手段】

20

#### 【0008】

本出願人は、驚くべきことに、0.4以上のタンジェントデルタ ( $\tan \delta$ ) 減衰力を有するマニキュアが以下を可能とすることを見出した。

— 多量の添加可塑剤がなくとも皮膜を可塑化し、同時に皮膜の硬度を良好なレベルに維持すること

— マニキュアの良好な衝撃強度及び／又はチップ強度を得ること、したがって、爪上のマニキュアの経時保持力及び／又はその摩耗耐性を改善すること、そして、

— 同時に、光沢のある組成物の皮膜を生成すること。

#### 【0009】

より具体的には、本発明の主題は、有機溶媒を含む化粧品的に許容可能な媒体中に、少なくとも1つのブロックポリマーを含み、30℃の温度及び20Hzの振動数で0.4以上のタンジェントデルタ ( $\tan \delta$ ) 減衰力を有する皮膜を形成可能なマニキュア組成物である。 30

#### 【0010】

本発明では、「化粧品的に許容可能な媒体」とは、ヒトの皮膚、外皮又は顔の唇に適用されうる非毒性媒体を意味する。

#### 【0011】

本発明の主題は、また、上記のマニキュア組成物の少なくとも1つの被覆を爪に適用することを含む、爪の非治療美容メイクアップ又はケア方法でもある。

#### 【0012】

40

本発明の主題は、また、少なくとも1つのブロックポリマーを含み、30℃の温度及び20Hzの振動数で0.4以上のタンジェントデルタ ( $\tan \delta$ ) 減衰力を有する皮膜を形成可能なマニキュア組成物の、良好な保持力及び良好な摩耗耐性を備えた爪に適用される光沢のある皮膜を得るための使用である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0013】

このブロックポリマーは、それ単独で皮膜形成ポリマーとして、或いは、標準的な皮膜形成ポリマー、例えばニトロセルロース又はセルロース誘導体と共に、後者の誘導体の場合は、多量の可塑剤を添加する欠点なく配合されうる。

#### 【0014】

50

本発明の組成物は特定の粘弾性挙動により特徴づけられる皮膜を形成可能である。

#### 【0015】

一般に、専断力の作用によって純粋な弾性物質（すなわちエネルギーを貯蔵できる）の特性と純粋な粘性物質（すなわちエネルギーを発散できる）の両方の特性を有する物質は粘弾性であると称され、それに対する応力の応答は時間の関数（非即時応答）である。

#### 【0016】

より具体的には、本発明の組成物の被膜はその減衰力  $t g \delta$  によって特徴づけられるが、それは当該物質中の発散エネルギーと伝達エネルギーとの間の比を表す。

#### 【0017】

本発明の組成物は、 $30^{\circ}\text{C}$ の温度及び $0.1\text{ Hz}$ の振動数で $0.4$ 以上、特に $0.4$ から $1.5$ の範囲、好ましくは $0.5$ 以上、特に $0.5$ から $1.5$ の範囲、より好ましくは $0.6$ 以上、例えば $0.6$ から $1$ の範囲の減衰力  $t g \delta$  を有する皮膜を形成可能である。更に、本発明の組成物は好ましくは $30^{\circ}\text{C}$ の温度及び $0.1\text{ Hz}$ の振動数で $1\text{ MPa}$ 以上、特に $1\text{ MPa}$ から $5000\text{ MPa}$ の範囲、好ましくは $5\text{ MPa}$ 以上、特に $5$ から $1000\text{ MPa}$ の範囲、より好ましくは $10\text{ MPa}$ 以上、例えば $10$ から $500\text{ MPa}$ の範囲の貯蔵弾性率  $E'$  を有する皮膜を形成可能である。

#### 【0018】

本発明の組成物で得られた皮膜の特性の測定方法

減衰力  $t g \delta$  は DMTA (Dynamic and Mechanical Temperature Analysis) によって測定される。組成物の減衰力  $t g \delta$  を測定するためには、Polymer TA Instruments社のDMTA装置(DMA2980型)を用いて、組成物の皮膜サンプルについて粘弾性テストを行う。サンプルは、周囲湿度条件（典型的には $50\% \pm 15\% \text{ RH}$ ）で組成物をテフロン（登録商標）被覆型に注ぎ、 $30^{\circ}\text{C}$ に温度を一定に維持されたプレート上で24時間乾燥することによって調製される。次に得られた皮膜から標本が（例えばサンプルパンチを用いて）カットされる。これらの標本は24時間乾燥後に典型的には $200\text{ }\mu\text{m}$ 厚、 $5$ から $10\text{ mm}$ 幅及び約 $10$ から $15\text{ mm}$ のワーキング長を有する。

#### 【0019】

測定は $30^{\circ}\text{C}$ の一定温度下で行われる。

#### 【0020】

サンプルは引張力を受け、 $0.1$ から $20\text{ Hz}$ の振動数の振動スキャン中に小さいひずみを与えられる（例えば、 $\pm 8\text{ }\mu\text{m}$ の曲変位が与えられる）。このプロセスは直線領域において小さい歪み量で行われる。

#### 【0021】

これらの測定から、テストされる組成物の皮膜の複素弾性率  $E^* = E' + i E''$  が決定される。ここで  $E'$  は貯蔵弾性率であり、 $E''$  は損失弾性率である。これらの測定から減衰率： $t g \delta = E'' / E'$  も決定される。

#### 【0022】

破壊歪み

本発明の組成物は、 $5\%$ 以上の、特に $5\%$ から $500\%$ の範囲の、好ましくは $15\%$ 以上の、特に $15\%$ から $400\%$ の範囲の、破壊歪み  $\delta_r$ 、及び／又は、 $0.2\text{ J} / \text{cm}^3$ 以上、特に $0.2$ から $100\text{ J} / \text{cm}^3$ の、好ましくは $1\text{ J} / \text{cm}^3$ 以上、特に $1$ から $50\text{ J} / \text{cm}^3$ の単位体積当たりの破壊エネルギー  $W_r$  を有する皮膜を形成可能である。

#### 【0023】

破壊歪みと単位体積当たりの破壊エネルギーは約 $200\text{ }\mu\text{m}$ 厚の組成物の皮膜について行われる引張り試験によって決定される。皮膜は、周囲湿度条件下で組成物をテフロン（登録商標）被覆型に注ぎ、 $30^{\circ}\text{C}$ に温度を一定に維持されたプレート上で7日間乾燥することによって調製される。これらのテストを行うために、皮膜はダンベル形標本にカットされる。これらの標本は $33 \pm 1\text{ mm}$ のワーキング長及び $6\text{ mm}$ のワーキング幅を有する。標本の断面積 ( $S$ ) が  $S = \text{幅} \times \text{厚み} (\text{cm}^2)$  で決定され、この断面積は応力計算に用いられる。

10

20

30

40

50



【0024】

このテストは例えばLloyd（登録商標）LR5Kの名称で市販の引張り試験機で実施される。測定は室温（20℃）で実施される。

【0025】

標本は33mm／分の引張り速度で引張られるが、これは100％伸び／分の速度に相当する。

【0026】

この引張り速度が適用され、標本の伸び $\Delta L$ 及びこの伸びを与えるのに要した力 $F$ が同時に測定される。これらの $\Delta L$ 及び $F$ のデータから、応力 $\sigma$ 及び歪み $\epsilon$ のパラメーターが決定される。

10

【0027】

歪み $\epsilon = (\Delta L / L_0)$ の関数としての応力 $\sigma = (F / S)$ のカーブが得られ、このテストは標本が破壊されるで行われる $L_0$ は標本の初期長である。

【0028】

破壊歪みは破壊点前のサンプルの最大歪み（％）である。

【0029】

単位体積当たりの破壊エネルギー $W_r$ （J / cm<sup>3</sup>）はこの応力／歪みカーブの面積として定義され、それは以下のとおりである：

【数1】

$$W_r = \int_0^{\epsilon} \sigma \cdot \epsilon \cdot d\epsilon$$

20

【0030】

1) ブロックポリマー

本発明の組成物のブロックポリマーは有利には皮膜形成性直鎖状ブロックエチレンポリマーである。

【0031】

「エチレンポリマー」の用語はエチレン性不飽和基を含むモノマーの重合により得られるポリマーを意味するものと理解される。

【0032】

「ブロックポリマー」の用語は、少なくとも2つの区別されたブロック、好ましくは少なくとも3つのブロックを含むポリマーである。

30

【0033】

前記ポリマーは直鎖構造を有するものである。対照的に、非直鎖構造を有するポリマーは、例えば、分岐、星形、グラフト又は他の構造を有するポリマーである。

【0034】

「皮膜形成（性）ポリマー」の用語は、それ自体で又は皮膜形成助剤の存在下で、特にケラチン物質等の基体に付着する連続皮膜を形成可能なポリマーを意味すると理解される。

【0035】

有利には、本発明の組成物のブロックポリマーは、異なるガラス転移温度（ $T_g$ ）を有する少なくとも第1のブロックと少なくとも第2のブロックとを含み、前記第1のブロックの構成モノマーの少なくとも1つと、前記第2のブロックの構成モノマーの少なくとも1つとを含む中間セグメントを介して前記第1のブロックと前記第2のブロックと一緒に連結されている。

40

【0036】

「相互に非混和性であるブロック」の表現は、前記第1のブロックから形成されたポリマーと前記第2のブロックから形成されたポリマーの混合物が、25℃及び大気圧（10<sup>5</sup> Pa）で、組成物の有機溶媒の主要有機溶媒中において、混合物（ポリマー＋溶媒）の全重量の5重量％以上のポリマー含量で、非混和性であることを意味し、そこでは、i)前

50

記混合物中でのポリマー含量は 10 / 90 から 90 / 10 の範囲の対応重量比であり、ii) 第 1 及び第 2 のブロックに対応するポリマーのそれぞれはブロックポリマーの平均質量  $\pm 15\%$  に等しい平均平均モル質量（重量平均又は数平均モル質量）を有する。

#### 【0037】

「主要有機溶媒」とは、有機溶媒の混合物の場合は、その複数の有機溶媒の全重量に対して最高の含量を有する重合溶媒を意味する。有機溶媒の混合物であって同一の重量比で 2 つ以上の溶媒が存在する場合は、前記ポリマー混合物は少なくとも 1 つの溶媒に非混和性である。有機溶媒が単一の溶媒からなる場合は、前記溶媒は主要溶媒である。

#### 【0038】

中間セグメントは少なくとも 1 つの第 1 のブロックの構成モノマー及び少なくとも 1 つの第 2 のブロックの構成モノマーを含み、これらのブロックの「混和化」を許容している。

#### 【0039】

前記ブロックポリマーは、好ましくは、その骨格中にケイ素原子を含まない。「骨格」の用語は、ポリマーの主鎖を意味し、ペンダント位の側鎖を意味しない。

#### 【0040】

好ましくは、本発明のポリマーは非水溶性である。換言すれば、該ポリマーは、pH 調整のない室温（25℃）で、1 重量%未満の活性物質含量で、水又は 2 から 5 の炭素原子を有する直鎖又は分岐低級モノアルコール（エタノール、イソプロパノール又は n-プロパノール）と水との混合物に溶解しない。

#### 【0041】

本発明のポリマーは、好ましくはエラストマーではない。

#### 【0042】

「非エラストマー性ポリマー」の表現は、伸長ストレス（例えば元の長さの 30% の伸び）をかけたときに、解放してもほぼその元の長さに戻らないポリマーを意味する。

#### 【0043】

特に、「非エラストマー性ポリマー」は、30% の伸びを受けたときに、 $R_1 < 50\%$  の即時回復と  $R_{2h} < 70\%$  の遅延回復を有するポリマーを意味する。好ましくは、 $R_1 < 30\%$  且つ  $R_{2h} < 50\%$  である。

#### 【0044】

より具体的には、ポリマーのエラストマー性は下記のプロトコルに従って決定される。

#### 【0045】

ポリマーをテフロン（登録商標）被覆された型に注型し、 $23 \pm 5^\circ\text{C}$  に調整された周囲条件及び  $50 \pm 10\%$  の相対湿度の下で 7 日間乾燥することによってポリマーフィルムを調製する。

#### 【0046】

こうして得られた約  $100\ \mu\text{m}$  の厚みのフィルムを  $15\ \text{mm}$  幅及び  $80\ \text{mm}$  長さの長方形の標本に切断（例えばパンチを使用して）する。

#### 【0047】

乾燥操作と同じ温度及び湿度条件下で、このサンプルに Zwick の名称で市販の機械を用いて引張りストレスをかける。

#### 【0048】

標本は  $50\ \text{mm}$  / 分の速度で引っ張られ、挟み口の間の距離は  $50\ \text{mm}$  とされるが、これは標本の初期長（ $l_0$ ）に相当する。

#### 【0049】

即時回復  $R_1$  は以下の方法で測定される。

- 標本を 30%（ $\epsilon_{max}$ ）、すなわちその初期長（ $l_0$ ）の約 0.3 倍伸長させる
- 引張り速度に等しい回復速度（すなわち  $50\ \text{mm}$  / 分）を適用することによってストレスを解放し、0 ストレス（ $\epsilon_1$ ）に戻った後に、標本の残留伸び率を測定する

#### 【0050】

即時回復率 ( $R_i$ ) は次式で与えられる:  $R_i = ((\varepsilon_{max} - \varepsilon_i) / \varepsilon_{max}) \times 100$  【0051】

遅延回復を決定するためには、0 ストレスに戻った2時間後に、標本の残留伸度率 ( $\varepsilon_{2h}$ ) を測定する。

【0052】

遅延回復率 ( $R_{2h}$ ) は次式で与えられる:  $R_{2h} = ((\varepsilon_{max} - \varepsilon_{2h}) / \varepsilon_{max}) \times 100$

【0053】

例えば、本発明の特定の態様の組成物のブロックポリマーは好ましくは10%の即時回復率  $R_i$  と30%の遅延回復率  $R_{2h}$  を有する。

10

【0054】

本発明のポリマーは、異なるガラス転移温度 ( $T_g$ ) を有する、少なくとも第1のブロックと少なくとも第2のブロックとを含み、前記第1及び第2のブロックは、前記第1のブロックの少なくとも1つの構成モノマーと前記第2のブロックの少なくとも1つの構成モノマーとを含む中間セグメントを介して一緒に連結されている。

【0055】

上記及び下記において「第1」及び「第2」のブロックの用語は、ポリマーの構造中における当該ブロックの順序条件を何ら規定するものではない。

【0056】

好ましくは、前記ブロックポリマーは2以上の、例えば2から9の範囲の、好ましくは2.5以上の、例えば2.5から8の、より好ましくは2.8以上の、特に2.8から6の範囲の多分散性  $I$  を有する。前記ポリマーの多分散性  $I$  は数平均質量  $M_n$  に対する重量平均質量  $M_w$  の比に等しい。

20

【0057】

重量平均 ( $M_w$ ) 及び数平均 ( $M_n$ ) モル質量はゲル浸透液体クロマトグラフィー (THF 溶媒、直鎖ポリスチレン基準で確立された補正カーブ、屈折測定器) で測定される。

【0058】

本発明のポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) は好ましくは30000以下であり、例えば、35000から200000、好ましくは45000から150000の範囲である。

30

【0059】

本発明のポリマーの数平均質量 ( $M_n$ ) は好ましくは70000以下であり、例えば、10000から60000、好ましくは12000から50000の間である。

【0060】

本発明の組成物のブロックポリマーの各ブロックは1つのタイプのモノマー、または、幾つかの異なるタイプのポリマーから誘導される。

【0061】

これは、各ブロックがホモポリマー又はコポリマーからなりうることを意味し、該ブロックを構成するこのコポリマーはランダム又は交互型でもよい。

【0062】

有利には、前記第1のブロックの少なくとも1つの構成モノマーと前記第2のブロックの少なくとも1つの構成モノマーとを含む中間セグメントはランダムポリマーである。

40

【0063】

好ましくは、中間ブロックは本質的に第1のブロック及び第2のブロックの構成モノマーから誘導される。

【0064】

「本質」の用語は、少なくとも85%、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは95%、更により好ましくは100%を意味する。

【0065】

有利には、前記ブロックポリマーの中間ブロックは前記第1及び第2のブロックのガラ

50

ス転移温度の間のガラス転移温度  $T_g$  を有する。

【0066】

本発明の組成物のブロックポリマーの前記第1及び第2のブロックは異なるガラス転移温度を有する。

【0067】

前記第1及び第2のブロックについて示したガラス転移温度は各ブロックの構成モノマーの理論  $T_g$  値から決定される理論  $T_g$  値でもよく、これは、Polymer Handbook, 3<sup>rd</sup> Edition, 1989, John Wiley等の参照マニュアルに見出すことができ、それはフォックスの法則 (Fox's law) として知られる下記の関係：

【数2】

$$1/T_g = \sum_i (\omega_i/T_{gi})$$

( $\omega_i$  は考慮下のブロック中のモノマー  $i$  の質量フラクションであり、 $T_{gi}$  はモノマー  $i$  のホモポリマーのガラス転移温度である)

によるものである。

【0068】

特に断らない限り、本明細書中の第1及び第2のブロックについて示される  $T_g$  値は理論  $T_g$  値である。

【0069】

前記ブロックポリマーの第1及び第2のブロックのガラス転移温度の差は一般に  $10^\circ\text{C}$  より大きく、好ましくは  $20^\circ\text{C}$  より大きく、より好ましくは  $30^\circ\text{C}$  より大きい。

【0070】

特に、前記ブロックポリマーの前記第1のブロックは、  
— a)  $40^\circ\text{C}$  以上の  $T_g$  を有するブロック、  
— b)  $20^\circ\text{C}$  以下の  $T_g$  を有するブロック、  
— c)  $20^\circ\text{C}$  から  $40^\circ\text{C}$  の間の  $T_g$  を有するブロック  
から選択され、前記第2のブロックは前記第1のブロックとは異なるカテゴリー a)、b) 又は c) から選択されることができる。

【0071】

本発明では、「～から～の間」の表現は、その明記された上下端値が排除された範囲の値を表すことを意図しており、「～から～」及び「～から～の範囲」の表現は、上下端値が含まれることを意図する。

【0072】

a)  $40^\circ\text{C}$  以上の  $T_g$  を有するブロック  
前記ブロックポリマーの  $40^\circ\text{C}$  以上の  $T_g$  を有するブロックは、例えば、 $40$  から  $150^\circ\text{C}$  の範囲、好ましくは  $50^\circ\text{C}$  以上、例えば、 $50$  から  $120^\circ\text{C}$  の範囲、より好ましくは  $60^\circ\text{C}$  以上、例えば、 $60$  から  $120^\circ\text{C}$  の範囲の  $T_g$  を有する。

【0073】

$40^\circ\text{C}$  以上の  $T_g$  を有するブロックはホモポリマー又はコポリマーであることができる。

【0074】

このブロックがホモポリマーである場合、それは、そのモノマーから調製されたホモポリマーが  $40^\circ\text{C}$  以上のガラス転移温度を有するモノマーから誘導される。この第1のブロックは1つのタイプのモノマーのみからなるホモポリマー（対応するホモポリマーの  $T_g$  は  $40^\circ\text{C}$  以上）であってよい。

【0075】

第1のブロックがコポリマーである場合、それは、得られるコポリマーの  $T_g$  が  $40^\circ\text{C}$  以上となるように特性及び濃度が選択された1以上のモノマーから全体的又は部分的に誘導されうる。それは例えば以下のものを含む：

10

20

30

40

50

— そのモノマーから調製されたホモポリマーが 40℃以上の、例えば 40℃から 150℃の範囲の、好ましくは 50℃以上の、例えば 50℃から 120℃の範囲の、より好ましくは 60℃以上の、例えば 60℃から 120℃の範囲の T<sub>g</sub>を有する、モノマー；並びに

— そのモノマーから調製されたホモポリマーが 40℃未満の T<sub>g</sub>を有するモノマーであって、20℃から 40℃の間の T<sub>g</sub>を有するモノマー、及び／又は、20℃未満の、例えば -100℃から 20℃、好ましくは 15℃未満、特に -80℃から 15℃の範囲、より好ましくは 10℃未満、例えば -50℃から 0℃の範囲の T<sub>g</sub>を有する後述するモノマーから選択されるモノマー；

#### 【0076】

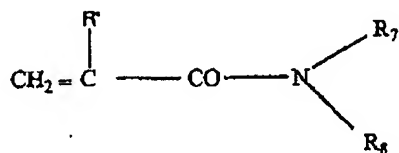
ホモポリマーが 40℃以上のガラス転移温度を有するモノマーは、例えば、以下のモノマー（主モノマー）から選択される：

— 式  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_1$ （式中、 $\text{R}_1$ は、メチル、エチル、プロピル又はイソブチル基等の直鎖又は分岐の 1 から 4 の炭素原子を含む非置換アルキル基を表し、或いは、 $\text{R}_1$ は  $\text{C}_4$  から  $\text{C}_{12}$  シクロアルキル基を表す）のメタクリレート；

— 式  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_2$ （式中、 $\text{R}_2$ は、イソボルニル基等の  $\text{C}_4$  から  $\text{C}_{12}$  シクロアルキル基又は tert-ブチル基を表す）のアクリレート；

— 式

#### 【化1】



（式中、 $\text{R}_7$  及び  $\text{R}_8$  は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、又は、n-ブチル、t-ブチル、イソプロピル、イソヘキシル、イソオクチル又はイソノニル基等の直鎖又は分岐  $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$  アルキル基を表し；或いは、 $\text{R}_7$  は H を表し、且つ、 $\text{R}_8$  は 1, 1-ジメチル-3-オキソブチル基を表す。 $\text{R}'$  は H 又はメチルを表す）の（メタ）アクリルアミド。このモノマーの例には N-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、及び、N, N-ジブチルアクリルアミドが含まれる；

— これらの混合物。

#### 【0077】

特に好ましい主モノマーは、メチルメタクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、及び、イソボルニル（メタ）アクリレート、並びに、これらの混合物である。

#### 【0078】

b) 20℃以下の T<sub>g</sub>を有するブロック

20℃以下の T<sub>g</sub>を有するブロックは、例えば、-100℃から 20℃の範囲、好ましくは 15℃以下、特に、-80℃から 15℃の範囲、より好ましくは 10℃以下、例えば -50℃から 0℃の範囲の T<sub>g</sub>を有する。

#### 【0079】

20℃以下の T<sub>g</sub>を有するブロックはホモポリマー又はコポリマーであることができる。

#### 【0080】

このブロックがホモポリマーである場合、それは、そのモノマーから調製されたホモポリマーが 20℃以下のガラス転移温度を有するモノマーから誘導される。この第2のブロックは1つのタイプのモノマーのみからなるホモポリマー（対応するホモポリマーの T<sub>g</sub>は 20℃以下）であってよい。

#### 【0081】

20℃以下の T<sub>g</sub>を有するこのブロックがコポリマーである場合、それは、得られるコポリマーの T<sub>g</sub>が 20℃以下となるように特性及び濃度が選択された 1 以上のモノマーか

10

20

30

40

50

ら全体的又は部分的に誘導されうる。それは例えば以下のものを含む：

－ 対応するホモポリマーが 20℃ 以下の、例えば -100℃ から 20℃ の範囲の、好ましくは 15℃ 未満の、特に -80℃ から 15℃ の範囲の、より好ましくは 10℃ 未満の、例えば -50℃ から 0℃ の範囲の T<sub>g</sub> を有する 1 以上のモノマー；並びに

－ 対応するホモポリマーが 20℃ より高い T<sub>g</sub> を有するモノマーであって、例えば、40℃ 以上、例えば 40 から 150℃ の範囲の、好ましくは 50℃ 以上の、例えば 50℃ から 120℃ の、より好ましくは 60℃ 以上の、例えば 60℃ から 120℃ の T<sub>g</sub> を有するモノマー、及び／又は、20℃ から 40℃ の間の T<sub>g</sub> を有する既述のモノマー；

【0082】

好ましくは、20℃ 以下の T<sub>g</sub> を有するブロックはホモポリマーである。

10

【0083】

そのホモポリマーが 20℃ 以下の T<sub>g</sub> を有するモノマーは、好ましくは、以下のモノマー（又は主モノマー）から選択される：

－ 式  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_3$ （式中、 $\text{R}_3$  は、tert-ブチル基以外の、直鎖又は分岐の  $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$  非置換アルキル基を表し、任意に、O、N 及び S から選択される 1 以上のヘテロ原子が介在する）のアクリレート、

－ 式  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_4$ （式中、 $\text{R}_4$  は、直鎖又は分岐の  $\text{C}_6 - \text{C}_{12}$  非置換アルキル基を表し、任意に、O、N 及び S から選択される 1 以上のヘテロ原子が介在する）のメタクリレート、

－ 式  $\text{R}_5 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2$ （式中、 $\text{R}_5$  は、直鎖又は分岐  $\text{C}_4 - \text{C}_{12}$  アルキル基を表す）のビニルエステル、

20

－  $\text{C}_4 - \text{C}_{12}$  アルコール及びビニルアルコールエーテル、

－ N-オクチルアクリルアミド等の N- ( $\text{C}_4 - \text{C}_{12}$ ) アルキルアクリルアミド

－ 並びに、これらの混合物。

【0084】

20℃ 以下の T<sub>g</sub> を有するこのブロックに特に好ましい主モノマーは、メチルアクリレート、イソブチルアクリレート及び 2-エチルヘキシルアクリレート等のそのアルキル鎖（tert-ブチル基を除く）が 1 から 10 の炭素原子を含むアルキルアクリレート、並びに、それらの混合物である。

【0085】

30

c) 20℃ から 40℃ の間の T<sub>g</sub> を有するブロック

20℃ から 40℃ の間の T<sub>g</sub> を有するブロックはホモポリマー又はコポリマーであってよい。

【0086】

このブロックがホモポリマーである場合、それは、そのモノマーから調製されたホモポリマーが 20℃ から 40℃ の間のガラス転移温度を有するモノマー（又は主モノマー）から誘導される。この第 1 のブロックは 1 つのタイプのモノマーのみからなるホモポリマー（対応するホモポリマーの T<sub>g</sub> は 20℃ から 40℃ の間）であってよい。

【0087】

そのホモポリマーが 20℃ から 40℃ の間のガラス転移温度を有するモノマーは好ましくは n-ブチルメタクリレート、シクロデシルアクリレート、ネオペンチルアクリレート及びイソデシルアクリルアミド、並びに、これらの混合物から選択される。

40

【0088】

20℃ から 40℃ の間の T<sub>g</sub> を有するこのブロックがコポリマーである場合、それは、得られるコポリマーの T<sub>g</sub> が 20℃ から 40℃ の間となるように特性及び濃度が選択された 1 以上のモノマー（又は主モノマー）から全体的又は部分的に誘導される。

【0089】

有利には、20℃ から 40℃ の間の T<sub>g</sub> を有するブロックは、全体的に又は部分的に以下のものから誘導されるコポリマーである：

－ 対応するホモポリマーが 40℃ 以上の、例えば 40℃ から 150℃ の範囲の、好まし

50

くは50℃以上の、例えば50℃から120℃の範囲の、より好ましくは60℃以上の、好ましくは60℃から120℃の範囲のT<sub>g</sub>を有する、既述した主モノマー；及び／又は一 対応するホモポリマーが20℃以下の、例えば-100℃から20℃の範囲の、好ましくは15℃以下の、特に-80℃から15℃の範囲の、より好ましくは10℃以下の、例えば-50℃から0℃の範囲のT<sub>g</sub>を有する、既述した主モノマー。前記モノマーは第1のブロックを形成するコポリマーのT<sub>g</sub>が20から40℃の間となるように選択される。

#### 【0090】

そのような主モノマーは、例えば、メチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート及びメタクリレート、ブチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレート、並びに、これらの混合物から選択される。

#### 【0091】

好ましくは、20℃以下のT<sub>g</sub>を有する第2のブロックの割合は、ポリマーの重量の、10から85重量%の範囲、好ましくは20から70重量%の範囲、より好ましくは20から50重量%の範囲である。

#### 【0092】

しかし、各ブロックは他のブロックの少なくとも1つの構成モノマーを少量含んでもよい。

#### 【0093】

したがって、第1のブロックは第2のブロックの少なくとも1つの構成モノマーを含んでもよく、また逆も成立する。

#### 【0094】

第1及び／又は第2のブロックのそれぞれは、上記のモノマーに加えて、上記の主モノマーとは異なる、追加のモノマーとして知られる、1以上の他のモノマーを含んでもよい。

#### 【0095】

この追加のモノマーの性質及び量はそれが存在するブロックが所望のガラス転移温度を有するように選択される。

#### 【0096】

この追加のモノマーは、例えば、以下のものから選択される：

a) 親水性モノマー、例えば、

— 少なくとも1つのカルボン酸又はスルホン酸官能性を含むエチレン性不飽和モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、ビニル安息香酸、ビニルリン酸、及び、これらの塩、

— 少なくとも1つの第3級アミン官能性を有するエチレン性不飽和モノマー、例えば、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、及び、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、並びに、これらの塩、

— 式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_6$ （式中、 $\text{R}_6$ は、メチル、エチル、プロピル又はイソブチル基等の1から4の炭素原子を含む直鎖又は分岐アルキル基を表し、前記アルキル基は、ヒドロキシル基（例えば、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート）及びハロゲン原子（Cl、Br、I又はF）（例えば、トリフルオロエチルメタクリレート）から選択される1以上の置換基で置換されている）のメタクリレート、

— 式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_9$ （式中、 $\text{R}_9$ は、O、N及びSから選択される1以上のヘテロ原子が任意に介在する直鎖又は分岐 $\text{C}_6-\text{C}_{12}$ アルキル基を表し、前記アルキル基は、ヒドロキシル基及びハロゲン原子（Cl、Br、I又はF）から選択される1以上の置換基で置換されている）のメタクリレート、

— 式 $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_{10}$ （式中、 $\text{R}_{10}$ はヒドロキシル基（例えば、2-ヒドロ

10

20

30

40

50

キシプロピルアクリレート及び2-ヒドロキシエチルアクリレート)及びハロゲン原子(Cl、Br、I又はF)から選択される1以上の置換基で置換されている直鎖又は分岐 $C_{11}-C_{12}$ アルキル基を表し、或いは、 $R_{10}$ は、例えばメトキシ-POE等の5から30回のオキシエチレン単位の繰返しを有する( $C_{11}-C_{12}$ )アルキル-O-POE(ポリオキシエチレン)を表し、或いは、 $R_{10}$ は、5から30のエチレンオキシド単位を含むポリオキシエチレン化基を表す)のアクリレート、

b) 1以上のケイ素原子を含むエチレン性不飽和モノマー、例えば、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン及びメタクリルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、

及び、

— これらの混合物。

【0097】

特に好ましい追加のモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸及びトリフルオロエチルメタクリレート、並びに、これらの混合物である。

【0098】

ある好ましい態様では、本発明のポリマーは非シリコンポリマー、すなわちケイ素原子がないポリマー、である。

【0099】

前記追加のモノマーは、一般に、前記第1及び/又は第2のブロックの全重量に対して、30重量%以下、例えば1から30重量%、好ましくは5から20重量%、より好ましくは7から15重量%を占める。

【0100】

好ましくは、第1及び第2のブロックのそれぞれは、(メタ)アクリル酸エステル類から選択される少なくとも1つのモノマー、そして、最終的には(メタ)アクリル酸及びその混合物から選択される少なくとも1つのモノマーを含む。

【0101】

有利には、前記第1及び第2のブロックのそれぞれは、アクリル酸、(メタ)アクリル酸のエステル類、そして最終的には(メタ)アクリル酸及びその混合物から選択される少なくとも1つのモノマーから全体的又は部分的に誘導される。

【0102】

好ましくは、本発明のポリマーはスチレンを含まない。「スチレンを含まない」ポリマーとは、スチレン、並びに、例えばメチルスチレン、クロロスチレン又はクロロメチルスチレン等のスチレン誘導体等のスチレンモノマーをポリマーの全重量の10重量%未満、好ましくは5重量%未満、より好ましくは2重量%未満、更により好ましくは1重量%未満、更により好ましくは全く含まないポリマーを意味する。

【0103】

本発明のポリマーは以下の調製方法に従ってフリーラジカル溶液重合によって得ることができる：

- 重合溶媒の一部を適切な反応器に導入して重合に適当な温度(典型的には60から120℃)に達するまで加熱する、
- 前記温度に到達すると、重合開始剤の存在下で、前記第1のブロックの構成モノマーを導入する、
- 90%の最大転換度に相当する時間Tの後に、前記第2のブロックの構成モノマー及び重合開始剤の残りを導入する、
- この混合物をT'時間(3から6時間)の間反応させ、その後、混合物を室温へ冷却する、
- 前記重合溶媒に溶解しているポリマーを得る。

【0104】

用語「重合溶媒」とは、単一の溶媒又は複数の溶媒の混合物を意味する。重合溶媒は特に酢酸エチル、酢酸ブチル、イソプロパノール又はエタノール等のアルコール、イソドデ

10

20

30

40

50



カン等の脂肪族アルカン、及びこれらの混合物から選択されうる。好ましくは、重合溶媒は酢酸ブチルとイソプロパノール又はイソドデカンの混合物である。

#### 【0105】

##### 第1の態様

第1の態様では、本発明の組成物のブロックポリマーは、a)において既述したような、40℃以上のT<sub>g</sub>を有する少なくとも1つの（特に1つの）第1のブロックを含み、且つ、b)において既述したような、20℃以下のT<sub>g</sub>を有する少なくとも1つの（特に1つの）第2のブロックを含む。

#### 【0106】

好ましくは、40℃以上のT<sub>g</sub>を有する第1のブロックは、そのモノマーから調製されるホモポリマーが40℃以上のガラス転移温度を有するような（上記のモノマー等の）モノマーから誘導されるコポリマーである。

#### 【0107】

有利には、20℃以下のT<sub>g</sub>を有する第2のブロックは、そのモノマーから調製されるホモポリマーが20℃以下のガラス転移温度を有するような（上記のモノマー等の）モノマーから誘導されるホモポリマーである。

#### 【0108】

好ましくは、40℃以上のT<sub>g</sub>を有する前記のブロックの割合はポリマーの重量の20から90%、好ましくは30から80%、より好ましくは50から70%の範囲である。好ましくは、20℃以下のT<sub>g</sub>を有する前記のブロックの割合はポリマーの重量の5から75%、好ましくは15から50%、より好ましくは25から45%の範囲である。

#### 【0109】

そして、第1の形態では、本発明の組成物のブロックポリマーは、  
—例えば70から110℃の範囲のT<sub>g</sub>を有する、メチルメタクリレート／アクリル酸コポリマーである、40℃以上のT<sub>g</sub>を有する第1のブロック；  
—例えば0から20℃の範囲のT<sub>g</sub>を有する、メチルアクリレートホモポリマーである、20℃以下のT<sub>g</sub>を有する第2のブロック；及び  
—メチルメタクリレート／アクリル酸／メチルアクリレートコポリマーである中間ブロックを含むうる。

#### 【0110】

第2の形態では、本発明の組成物のブロックポリマーは、  
—例えば70から100℃の範囲のT<sub>g</sub>を有する、メチルメタクリレート／アクリル酸／トリフルオロエチルメタクリレートコポリマーである、40℃以上のT<sub>g</sub>を有する第1のブロック；  
—例えば0から20℃の範囲のT<sub>g</sub>を有する、メチルアクリレートホモポリマーである、20℃以下のT<sub>g</sub>を有する第2のブロック；及び  
—メチルメタクリレート／アクリル酸／メチルアクリレート／トリフルオロエチルメタクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むうる。

#### 【0111】

##### 第2の態様

第2の態様では、本発明の組成物のブロックポリマーは、c)において既述したブロックに従う、20℃から40℃の間のT<sub>g</sub>を有する第1のブロックを含み、且つ、b)において既述したような、20℃以下のT<sub>g</sub>を有する、又は、a)において既述したような、40℃以上のT<sub>g</sub>を有する、第2のブロックを含む。

#### 【0112】

好ましくは、20℃から40℃の間のT<sub>g</sub>を有する第1のブロックの割合はポリマーの重量の10から85%、好ましくは30から80%、より好ましくは50から70%の範囲である。

10

20

30

40

50

### 【0113】

第2のブロックが40℃以上のT<sub>g</sub>を有するブロックである場合は、それは好ましくはポリマーの重量の10から85%、より好ましくは20から70%、更に好ましくは30から70%の範囲で存在する。

### 【0114】

第2のブロックが20℃以下のT<sub>g</sub>を有するブロックである場合は、それは好ましくはポリマーの重量の10から85%、より好ましくは20から70%、更に好ましくは20から50%の範囲で存在する。

### 【0115】

好ましくは、20℃から40℃の間のT<sub>g</sub>を有する第1のブロックは、対応するホモポリマーが40℃以上のガラス転移温度を有するようなモノマー、及び、対応するホモポリマーが20℃以下のガラス転移温度を有するようなモノマーから誘導されるコポリマーである。

### 【0116】

有利には、20℃以下のT<sub>g</sub>を有する又は40℃以上のT<sub>g</sub>を有する第2のブロックはホモポリマーである。

### 【0117】

有利には、本発明の組成物のブロックポリマーは、  
— 例えば25から39℃の範囲のT<sub>g</sub>を有する、少なくとも1つのメチルアクリレートモノマー、少なくとも1つのメチルメタクリレートモノマー及び少なくとも1つのアクリル酸モノマーを含むコポリマーである、20℃から40℃の間のT<sub>g</sub>を有する第1のブロック；

— 例えば85から125℃の範囲の、40℃以上のT<sub>g</sub>を有する、メチルメタクリレートモノマーからなるホモポリマーである第2のブロック；

— 少なくとも1つのメチルアクリレート、メチルメタクリレートモノマーを含む中間ブロック、及び、

— メチルメタクリレート、少なくとも1つのアクリル酸モノマー及び少なくとも1つのメチルアクリレートモノマーを含む中間ブロックを含む。

### 【0118】

本発明の組成物は有利には、組成物の全重量に対して0.1から60重量%、好ましくは0.5から50重量%、より好ましくは1から40重量%の前記ブロックポリマーを含む。

### 【0119】

溶媒

本発明の化粧品組成物は、1つの有機溶媒又は複数の有機溶媒の混合物を含む有機溶媒を含む。

### 【0120】

前記有機溶媒は、

— 室温で液体のケトン、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン又はアセトン；

— 室温で液体のアルコール、例えば、エタノール、イソプロパノール、ジアセトンアルコール、2-ブトキシエタノール又はシクロヘキサノール；

— 室温で液体のグリコール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ペンチレングリコール又はグリセリン；

— 室温で液体のプロピレングリコール、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート又はジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル；

— 環状エーテル、例えば、γ-ブチロラクトン；

— 短鎖エステル（全体で3から8の炭素原子を含む）、例えば、エチルアセテート、メ

10

20

30

40

50

チルアセテート、プロピルアセテート、イソプロピルアセテート、*n*-ブチルアセテート、  
 イソペンチルアセテート、メトキシプロピルアセテート又はブチルラクテート；  
 ー 室温で液体のエーテル、例えば、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル又はジクロロ  
 ジエチルエーテル；  
 ー 室温で液体のアルカン、例えば、デカン、ヘプタン、ドデカン又はシクロヘキサン；  
 ー アルキルスルホキシド、例えば、ジメチルスルホキシド；  
 ー 室温で液体のアルデヒド、例えば、ベンズアルデヒド又はアセトアルデヒド；  
 ー 複素環化合物、例えば、テトラヒドロフラン；  
 ー プロピレンカーボネート又は3-エトキシプロピオン酸エチル；  
 ー これらの混合物

10

#### 【0121】

前記溶媒は、好ましくは、エチルアセテート、メチルアセテート、プロピルアセテート、  
 イソプロピルアセテート、*n*-ブチルアセテート、イソペンチルアセテート、メトキシ  
 プロピルアセテート又はブチルラクテート等の全体で3から8の炭素原子を含む短鎖エス  
 テル、並びに、これらの混合物から選択される。

#### 【0122】

前記有機溶媒は好ましくは0.422から0.725の範囲の極性Pを有する。

#### 【0123】

極性はハンセン溶解度空間における溶解度パラメータの関数として定義され、以下の関

20

係がある： $P = \sqrt{(\delta p)^2 + (\delta h)^2} / \delta t$

ー  $\delta h$  は特定相互作用力を特徴づける（水素結合、酸／塩基結合、ドナー／受容体結合  
 等）；

ー  $\delta p$  は永久双極子間のデバイ相互作用力及び誘起双極子と永久双極子間のキーソン（  
 Keesom）相互作用力を特徴づける；

ー  $\delta t = \sqrt{(\delta p)^2 + (\delta h)^2 + (\delta d)^2}$  であり、 $\delta d$  は分子衝突間の誘起双極子の形成  
 に由来するロンドン分散力を特徴づける。

#### 【0124】

ハンセン三次元溶解度空間における溶解度パラメーターの定義及び計算はC.M.Hansenの  
 「The three dimensional solubility parameters」（J. Paint Technol. 39, 105(1967)

30

）に記載されている。

#### 【0125】

前記溶媒が溶媒混合物を含む場合、極性は混合物の溶解度パラメータから定義され、そ  
 れ自体は個々の化合物の溶解度パラメータから下記関係に従って決定される：

#### 【数3】

$$\delta d_{mixt} = \sum_i x_i \delta d_i; \quad \delta p_{mixt} = \sum_i x_i \delta p_i \quad \text{and} \quad \delta h_{mixt} = \sum_i x_i \delta h_i$$

（式中、 $x_i$  は混合物中の化合物  $i$  の容積分率を表す）。

#### 【0126】

0.422から0.725の範囲の極性を有する有機溶媒としては、特に、メチルアセ  
 テート、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、メトキシプロピルアセテート、ブ  
 チルラクテート、アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール、 $\gamma$ -ブチロラ  
 クトン、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート、3-エトキシプロピオン酸エチ  
 ル及びジメチルスルホキシド、並びにこれらの混合物を挙げることができる。

#### 【0127】

前記有機溶媒は組成物の全重量に対して10から95重量%、好ましくは15から80  
 重量%、より好ましくは20から60重量%の範囲を占めることができる。

#### 【0128】

本発明の化粧品組成物は最終的に水性媒体を含んでもよい。

40

50

【0129】

追加の皮膜形成ポリマー

前記組成物は、本発明の上記ブロックポリマーの他に、皮膜形成ポリマー等の追加のポリマーを含むことができる。本発明では、「皮膜形成ポリマー」は、それ自体で、又は、補助皮膜形成剤の存在下で、支持体、特にケラチン物質に付着する連続皮膜を形成可能なポリマーを意味する。

【0130】

本発明の組成物で使用可能な皮膜形成ポリマーの中では、フリーラジカル型又は重縮合型の合成ポリマー、天然起源のポリマー及びそれらの混合物に言及することができる。

【0131】

皮膜形成ポリマーは、特に、セルロース系ポリマー、例えば、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセトブチレート、セルロースアセトプロピオネート又はエチルセルロース、或いは、ポリウレタン、アクリル酸ポリマー、ビニルポリマー、ポリビニルブチラル、アルキド樹脂、アルデヒド縮合製品から誘導される樹脂、例えば、アリールスルホンアミドーホルムアルデヒド樹脂、トルエンスルホンアミドーホルムアルデヒド樹脂及びアリールスルホンアミドーエポキシ樹脂から選択されうる。

【0132】

特に使用されうる皮膜形成ポリマーは、Hercules社より販売されるニトロセルロースRS 1/8 sec.; RS 1/4 sec.; RS 1/2 sec.; RS 5 sec.; RS 15 sec.; RS 35 sec.; RS 75 sec.; RS 150 sec.; AS 1/4 sec.; AS 1/2 sec.; SS 1/4 sec.; SS 1/2 sec.; SS 5 sec.; Akzo社から販売されるトルエンスルホンアミドーホルムアルデヒド樹脂”Ketjentflex MS80”又はFaconnier社からの”Santolite MHP”又は”Santolite MS80”又はPan Americana社からの”Resimpol 80”、大日本インキ化学工業株式会社のアルキド樹脂”Beckosol OD E 230-70-E”、Rohm&Haas社からのアクリル樹脂”Acryloid B66”及びBaxenden社からのポリウレタン樹脂”Trixene PR 4127”を含む。

【0133】

追加の皮膜形成ポリマーは本発明の組成物中に、組成物の全重量に対して0.1から60重量%、好ましくは2から40重量%、より好ましくは5から25重量%の含量で存在することができる。

【0134】

可塑剤

本発明の組成物は少なくとも1つの可塑剤をも含みうる。特に、単独又は混合物として有用な可塑剤としては例えば

— グリコール及びその誘導体、例えば、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル又はジエチレングリコールヘキシルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル又はエチレングリコールヘキシルエーテル;

— グリセリンエステル;

— プロピレングリコール誘導体、特に、プロピレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールブチルエーテル、トリプロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル及びプロピレングリコールブチルエーテル;

— 酸エステル、特にカルボン酸エステル、例えば、クエン酸エステル、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、炭酸エステル、酒石酸エステル、リン酸エステル又はセバシン酸エステル;

— オキシエチレン化誘導体、例えば、オキシエチレン化油、特にひまし油等の植物油;

— これらの誘導体

を挙げることができる。

【0135】

10

20

30

40

50

可塑剤の量は、化粧品的に許容可能な特性を備える組成物を得るために当業者が一般知識に基づいて選択しうるものである。可塑剤は、組成物の全重量に対して、20重量%未満、好ましくは15重量%未満、より好ましくは10重量%未満、更により好ましくは5重量%未満の量で存在する。本発明の組成物は好ましくは可塑剤を含まないものである。

【0136】

染料

本発明の組成物は、当業者に周知の、水溶性染料、及び、顔料、真珠光沢顔料及びフレーク等の粉体染料から選択される1以上の染料をも含むことができる。染料は、本発明の組成物中に、組成物の全重量に対して0.01から50重量%、好ましくは0.01から30重量%の含量で存在することができる。

10

【0137】

「顔料」の用語は、任意の形状の、白色又は有色の、鉱物又は有機物粒子を意味するものと理解されるべきであり、生理学的に許容可能な媒体には不溶であり、組成物を着色するためのものである。

【0138】

「真珠光沢顔料」の用語は、任意の形状の、真珠光沢粒子を意味するものと理解されるべきであり、特にある種の貝殻中で軟体動物によって生産され、或いは、合成される。

【0139】

顔料は白色又は有色であり、鉱物又は有機物である。鉱物顔料の中では任意に表面処理された二酸化チタン、酸化ジルコニウム又は酸化セリウム、また、酸化亜鉛、酸化鉄（黒、黄色及び赤）又は酸化クロム、マンガンバイオレット、ウルトラマリンプール、クロム水和物及びフェリックスブルー、並びに、アルミニウム粉末又は銅粉末等の金属粉末を挙げることができる。有機顔料の中ではカーボンブラック、D & C型ピグメント、コチニールカーマイン系、バリウム系、ストロンチウム系、カルシウム系又はアルミニウム系レーキを挙げることができる。

20

【0140】

真珠光沢顔料は、チタン又はオキシ塩化ビスマスで被覆されたマイカ等の白色真珠光沢顔料；酸化鉄で被覆された雲母チタン、特にフェリックスブルー又は酸化クロムで被覆された雲母チタン、上記のタイプの有機顔料で被覆された雲母チタン等の有色真珠光沢顔料；並びにオキシ塩化ビスマス系の真珠光沢顔料から選択することができる。

30

【0141】

水溶性染料は、例えば、ビートの根の汁又はメチレンブルーである。

【0142】

本発明の組成物は、1以上のフィラーをも含むことができ、特に、組成物の全重量の0.01から50重量%、好ましくは0.01から30重量%含むことができる。「フィラー」の用語は、無色又は白色の、任意の形状の鉱物性又は合成粒子を意味するものと理解されるべきであり、それは組成物が製造される温度に関係なく、組成物の媒体中に不溶である。これらのフィラーは組成物のレオロジー又はテクスチャーを特に修正するものである。

【0143】

フィラーは、（例えばリーフレット形、立方形、六角形、直斜方晶等の）結晶形に係わらず、板状、球状又は長方形といった任意の形状の鉱物性又は有機性のものであることができる。タルク、マイカ、シリカ、カオリン、ポリアミド（ナイロン（登録商標））粉末（Atochem社のOrgasol（登録商標））、ポリ-β-アラニン粉末及びポリエチレン粉末、ポリテトラフルオロエチレンポリマー（テフロン（登録商標））の粉末、ラウロイルリジン、澱粉、窒化硼素、例えば（Nobel Institute）Expancel（登録商標）といったポリビニリデンクロライド／アクリロニトリル製のもの等の中空ポリマーミクロスフェア、アクリル酸コポリマー（Dow Corning社のPolytrap（登録商標））、シリコーン樹脂ミクロビーズ（例えば東芝シリコーン社のTospearls（登録商標））、エラストマー性ポリオルガノシロキサン粒子、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素マグネシウム、ハ

40

50

イドロキシアパタイト、中空シリカミクロスフェア（Maprecos社のSilica Beads（登録商標））、ガラス又はセラミックマイクロカプセル、8から22の、好ましくは12から18の炭素原子を含む有機カルボン酸から誘導される金属石鹸（例えば亜鉛、マグネシウム又はリチウムステアレート、亜鉛ラウレート、又はマグネシウムミリストート）等が挙げられる。

#### 【0144】

他の添加剤

本発明の組成物は、化粧品で通常使用される成分、例えば、ビタミン、増粘剤、微量元素、軟化剤、金属イオン隔離剤、香料、酸性化剤、塩基性化剤、保存剤、サンスクリーン剤、界面活性剤、抗酸化剤、抜け毛防止剤、抗ふけ剤、プロペラント、又は、これらの混合物をも含むことができる。

#### 【0145】

言うまでもないが、当業者は、本発明の組成物の有利な特性が、全く或いは実質的に全く悪影響を受けないように、添加する場合は、これらの任意追加成分及び／又はその量を注意深く選択するであろう。

#### 【0146】

下記の実施例は、（本発明を）制限するものではない。以下の実施例では、第1及び第2のブロックについて示されているT<sub>g</sub>値は上記で定義された方法で計算された理論T<sub>g</sub>値である。

#### 【実施例】

#### 【0147】

実施例1：ポリ（メチルメタクリレート）／アクリル酸／メチルアクリレート）ポリマーの調製

#### 【0148】

100gの酢酸ブチルが11の反応器に導入され、次いで、1時間で温度を室温（25℃）から90℃へ上昇させた。次に、180gのメチルメタクリレート、30gのアクリル酸、40gの酢酸ブチル、70gのイソプロパノール及び1.8gの2,5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキサン（Trigonox 141（登録商標）アクゾノーベル社）を90℃で1時間かけて添加した。混合物は90℃で1時間維持された。

#### 【0149】

次に、90gのメチルアクリレート、70gの酢酸ブチル、20gのイソプロパノール及び1.2gの2,5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキサンを90℃で1時間かけて上記の混合物に添加した。

#### 【0150】

混合物は90℃で3時間維持され、次に105gの酢酸ブチル及び45gのイソプロパノールで希釈された。そして混合物は冷却された。

#### 【0151】

酢酸ブチル／イソプロパノール混合物中に活性物質として40%のポリマーを含む溶液が得られた。

#### 【0152】

100℃のT<sub>g</sub>を有するポリ（メチルメタクリレート／アクリル酸）の第1のブロック、10℃のT<sub>g</sub>を有するポリメチルアクリレートの第2のブロック、及び、メチルメタクリレート／アクリル酸／ポリメチルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。

#### 【0153】

このポリマーは52000の重量平均（分子）量及び18000の数平均（分子）量、すなわち2.89の多分散性指標Iを有していた。それは、30℃及び0.1Hzで90MPaに等しい貯蔵弾性率E'、及び30℃及び20Hzで0.33のt<sub>g</sub>δ値を有していた。

10

20

30

40

50

【0154】

実施例2：ポリ（メチルメタクリレート）／アクリル酸／メチルメタクリレート）ポリマーの調製

【0155】

100 gの酢酸ブチルが1 lの反応器に導入され、次いで、1時間で温度を室温（25℃）から90℃へ上昇させた。次に、150 gのメチルメタクリレート、30 gのアクリル酸、30 gのメチルアクリレート、40 gの酢酸ブチル、70 gのイソプロパノール及び1.8 gの2,5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキサン（Trigonox 141（登録商標）アクゾノーベル社）を90℃で1時間かけて添加した。混合物は90℃で1時間維持された。

10

【0156】

次に、90 gのメチルアクリレート、70 gの酢酸ブチル、20 gのイソプロパノール及び1.2 gの2,5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキサンを90℃で1時間かけて上記の混合物に添加した。

【0157】

混合物は90℃で3時間維持され、次に105 gの酢酸ブチル及び45 gのイソプロパノールで希釈された。そして混合物は冷却された。

【0158】

酢酸ブチル／イソプロパノール混合物中に活性物質として40%のポリマーを含む溶液が得られた。

20

【0159】

80℃のT<sub>g</sub>を有するポリ（アクリル酸／メチルメタクリレート）の第1のブロック、10℃のT<sub>g</sub>を有するポリメチルアクリレートの第2のブロック、及び、アクリル酸／メチルアクリレート／ポリメチルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。

【0160】

このポリマーは50000の重量平均（分子）量及び17000の数平均（分子）量、すなわち2.95の多分散性指標Iを有していた。それは、30℃及び0.1 Hzで12 MPaに等しい貯蔵弾性率E'、及び30℃及び20 Hzで0.54のtg δ値を有していた。

30

【0161】

実施例3：ポリ（アクリル酸／メチルアクリレート／ポリメチルアクリレート／トリフルオロエチルメタクリレート）ポリマーの調製

【0162】

100 gの酢酸ブチルが1 lの反応器に導入され、次いで、1時間で温度を室温（25℃）から90℃へ上昇させた。次に、120 gのメチルメタクリレート、30 gのアクリル酸、60 gのトリフルオロエチルメタクリレート、40 gの酢酸ブチル、70 gのイソプロパノール及び1.8 gの2,5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキサン（Trigonox 141（登録商標）アクゾノーベル社）を90℃で1時間かけて添加した。混合物は90℃で1時間維持された。

40

【0163】

次に、90 gのメチルアクリレート、70 gの酢酸ブチル、20 gのイソプロパノール及び1.2 gの2,5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキサンを90℃で1時間かけて上記の混合物に添加した。

【0164】

混合物は90℃で3時間維持され、次に105 gの酢酸ブチル及び45 gのイソプロパノールで希釈された。そして混合物は冷却された。

【0165】

酢酸ブチル／イソプロパノール混合物中に活性物質として40%のポリマーを含む溶液が得られた。

50

【0166】

85℃のT<sub>g</sub>を有するポリ（アクリル酸／メチルメタクリレート／トリフルオロエチルメタクリレート）の第1のブロック、10℃のT<sub>g</sub>を有するポリメチルアクリレートの第2のブロック、及び、アクリル酸／メチルアクリレート／ポリメチルアクリレート／トリフルオロエチルメタクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。

【0167】

このポリマーは53000の重量平均（分子）量及び17500の数平均（分子）量、すなわち3.03の多分散性指標Iを有していた。それは、30℃及び0.1Hzで3MPaに等しい貯蔵弾性率E'、及び30℃及び20Hzで0.34のtgδ値を有していた。

10

【0168】

実施例4：ポリ（メチルメタクリレート／メチルアクリレート／アクリル酸）ポリマーの調製

【0169】

210gの酢酸エチルが11の反応器に導入され、次いで、1時間で温度を室温（25℃）から90℃へ上昇させた。次に、54gのメチルメタクリレート、21gのアクリル酸、135gのメチルアクリレート、及び1.8gの2,5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキサン（Trigonox 141（登録商標）アクゾノーベル社）を78℃で1時間かけて添加した。混合物は90℃で1時間維持された。

20

【0170】

次に、90gのメチルメタクリレート、90gの酢酸エチル、及び1.2gの2,5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキサンを78℃で1時間かけて上記の混合物に添加した。

【0171】

混合物は78℃で3時間維持され、105gの酢酸エチルで希釈され、次に冷却された。

【0172】

酢酸エチル中に活性物質として40%のポリマーを含む溶液が得られた。

【0173】

35℃のT<sub>g</sub>を有するポリ（メチルアクリレート／メチルメタクリレート／アクリル酸）の第1のブロック、100℃のT<sub>g</sub>を有するポリ（メチルメタクリレート）の第2のブロック、及び、メチルメタクリレート／アクリル酸／ポリメチルアクリレートランダムコポリマーである中間ブロックを含むポリマーが得られた。

30

【0174】

実施例5：ポリ（メチルメタクリレート／メチルアクリレート／アクリル酸）ポリマーの調製

【0175】

100gの酢酸ブチルが11の反応器に導入され、次いで、1時間で温度を室温（25℃）から78℃へ上昇させた。次に、50.4gのメチルメタクリレート、21gアクリル酸、138.6gのメチルアクリレート、40gの酢酸ブチル、70gのイソプロパノール及び1.8gの2,5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキサン（Trigonox 141（登録商標）アクゾノーベル社）を90℃で1時間かけて添加した。混合物は90℃で1時間維持された。

40

【0176】

次に、90gのメチルメタクリレート、70gの酢酸ブチル、20gのイソプロパノール及び1.2gの2,5-ビス（2-エチルヘキサノイルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキサンを90℃で1時間かけて上記の混合物に添加した。

【0177】

混合物は90℃で3時間維持され、次に105gの酢酸ブチル及び45gのイソプロパ

50



ノールで希釈され、次に冷却された。

【0178】

酢酸ブチル／イソプロパノール混合物中に活性物質として40%のポリマーを含む溶液が得られた。

【0179】

得られたポリマーは、35℃のT<sub>g</sub>を有するポリ（メチルアクリレート／メチルメタクリレート／アクリル酸）の第1のブロック、100℃のT<sub>g</sub>を有するポリ（メチルメタクリレート）の第2のブロック、及び、メチルメタクリレート／アクリル酸／ポリメチルアクリレートランダムポリマーである中間ブロックを含むものである。

【0180】

10

実施例6：マニキュア

下記の組成を有するマニキュアが調製された。

【0181】

実施例1のポリマー 活性成分で23.8g

酢酸ブチル 24.99g

イソプロパノール 10.71g

ヘキシレングリコール 2.5g

DCレッド7レーキ 1g

ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライドで変性されたヘクトライト（Elementis社からのBentone（登録商標）27V） 1.3g

20

酢酸エチル 全量が100gとなる量

【0182】

爪への塗布後、このマニキュアは非常に良好な保持力と衝撃強度特性を有することがわかった。

【0183】

実施例7：マニキュア

【0184】

実施例4のポリマー 活性成分で23.8g

酢酸ブチル 24.99g

イソプロパノール 10.71g

ヘキシレングリコール 2.5g

DCレッド7レーキ 1g

ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライドで変性されたヘクトライト（Elementis社からのBentone（登録商標）27V） 1.3g

30

酢酸エチル 全量が100gとなる量

【0185】

パッケージ

本発明の他の側面によれば、i) 蓋で閉止される少なくとも1つの区画を規定する容器、及び、ii) 前記区画内部に受容される本発明の組成物を含むマニキュア製品が提供される。

40

【0186】

容器はボトルの形状とすることができ、その少なくとも一部がガラス製又は非ガラス製、例えばPP又はPE等の熱可塑性物質又は金属製であることができる。

【0187】

前記容器の閉止位置において、前記蓋はネジ係合により前記容器と連結してよい。或いは、前記蓋はネジ係合以外の態様、例えばはめ込みより前記容器と連結してもよい。

【0188】

有利には、前記製品は少なくとも1つの毛房を有するブラシの形状の塗布要素を備える。或いは、前記塗布要素は少なくとも1つの毛房を有するブラシ以外の形状、例えばスパチュラ又はフォームパッドの形態であってもよい。

50

(74)代理人 100107836

弁理士 西 和哉

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 ベアトリス・トゥミ

フランス・9 1 3 7 0・ベリエール・ル・ビュイソン・アレ・デ・リラ・1 5

(72)発明者 ベルトラン・リオン

フランス・9 5 2 7 0・リュザルシュ・リュ・ムッシュー・ル・プランス・3

(72)発明者 フレデリック・ルリダン

フランス・7 5 0 0 5・パリ・リュ・ミアベル・2・ビス

Fターム(参考) 4C083 AB442 AC011 AC031 AC101 AC102 AC111 AC112 AC121 AC171 AC211

AC351 AC352 AC391 AC761 AC811 AC841 AD011 AD091 AD092 BB21

CC28 DD12 DD47 EE03 EE07 FF01

## **Nail varnish composition comprising a block polymer**

The present invention relates to a nail varnish comprising a block polymer. The invention also relates to a makeup or care process for the nails.

The nail varnish composition may be used as a base coat, as a nail makeup product, as a top coat, to be applied over the nail makeup product, or as a cosmetic nailcare product. These compositions may be applied to human nails or to false nails.

Compositions to be applied, for example to the nails, of the type such as solvent-based nail varnishes or nailcare bases, usually comprising at least one film-forming polymer, optionally plasticizer, pigments, rheological agents and solvents, are known.

At the present time, nitrocellulose still remains the main film-forming agent that is the most widely used in solvent-based nail varnishes in formulations with optimized gloss and staying power.

Formulations comprising nitrocelluloses make it possible to obtain films with a satisfactory level of hardness and gloss, but they lack adhesion to the nail. This drawback may be overcome by adding plasticizers, but, in this case, very large amounts of plasticizers and co-resins, of the order of those of the nitrocellulose, must be used.

Furthermore, the presence of plasticizers in these formulations is reflected, after formation of the film and drying, by a change in the properties of the film over time, due both to a slow evaporation of the residual solvents contained in the film after drying and to a potential loss of some of the plasticizers, especially by evaporation, leading to hardening of the film over time and poor chip resistance of the film.

The research efforts made towards replacing nitrocellulose with other film-forming agents such as polyacrylics and polyurethanes in nail varnishes, for instance the aqueous polyurethane dispersions described in document EP 0 648 485, have not given satisfactory results, especially in terms of staying power and resistance to external factors such as water or detergents.

The Applicant has discovered, surprisingly, that a nail varnish with a tangent delta ( $\text{tg}\delta$ ) dampening power of greater than or equal to 0.4 makes it possible to obtain:

- plasticization of the films without needing to add large amounts of external plasticizers, while at the same time maintaining a good level of hardness of the films, and
- good impact strength and/or chip strength of the nail varnishes and therefore an improvement in the

- staying power of the varnishes on the nail over time and/or in their wear resistance,
- while at the same time producing a film of glossy composition.

More specifically, one subject of the invention is a nail varnish composition comprising, in a cosmetically acceptable medium comprising an organic solvent, at least one block polymer, the said composition being capable of forming a film with a tangent delta ( $\text{tg}\delta$ ) dampening power of greater than or equal to 0.4 at a temperature of 30°C and a frequency of 20 Hz.

For the purposes of the invention, the expression "cosmetically acceptable medium" means a non-toxic medium that may be applied to human skin, integuments or lips of the face.

A subject of the invention is also a cosmetic non-therapeutic makeup or care process for the nails, comprising the application to the nails of at least one coat of the nail varnish composition as defined above.

A subject of the invention is also the use of a nail varnish composition comprising at least one block polymer, the said composition being capable of forming a film with a tangent delta ( $\text{tg}\delta$ ) dampening power of greater than or equal to 0.4 at a temperature of 30°C and a frequency of 20 Hz, to obtain a glossy

film, applied to the nails, with good staying power and good wear resistance.

This block polymer may be formulated as sole film-forming polymer or in addition with a standard film-forming polymer, for instance nitrocellulose or a cellulose derivative, without having the drawback, in the case of the latter derivative, of the addition of large amounts of plasticizers.

The composition according to the invention is capable of forming a film characterized by particular viscoelastic behaviour.

In general, a material is said to be viscoelastic when, due to the effect of shear, it has both the characteristics of a purely elastic material, i.e. it is capable of storing energy, and the characteristics of a purely viscous material, i.e. it is capable of dissipating energy, and for which the response to stresses is a function of time (non-instantaneous response).

More particularly, the film of the composition according to the invention may be characterized by its dampening power  $\text{tg}\delta$ , which represents the ratio between the dissipated energy and the transmitted energy in the material.

The composition according to the invention is capable of forming a film with a dampening power  $\text{tg}\delta$  of

greater than or equal to 0.4, especially ranging from 0.4 to 1.5, preferably greater than or equal to 0.5, especially ranging from 0.5 to 1.5 and better still greater than or equal to 0.6, for example ranging from 0.6 to 1, at a temperature of 30°C and a frequency of 20 Hz. Moreover, the composition according to the invention is preferably capable of forming a film with a storage modulus  $E'$  of greater than or equal to 1 MPa, especially ranging from 1 MPa to 5000 MPa, preferably greater than or equal to 5 MPa, especially ranging from 5 to 1000 MPa, and better still greater than or equal to 10 MPa, for example ranging from 10 to 500 MPa, at a temperature of 30°C and a frequency of 0.1 Hz.

Methods for measuring the characteristics of the film obtained with the composition

The dampening power  $\text{tg}\delta$  is measured by DMTA (Dynamic and Mechanical Temperature Analysis). To measure the dampening power  $\text{tg}\delta$  of the film of composition, viscoelasticimetry tests are performed using a DMTA machine from Polymer TA Instruments (model DMA2980) on a sample of film of composition. The sample is prepared by pouring the composition into a Teflon-coated mould, followed by drying on a plate thermostatically maintained at 30°C for 24 hours, under ambient humidity conditions (typically 50%  $\pm$  15% RH). Specimens are then cut from the film thus obtained (for

example using a sample punch). These specimens are typically about 200  $\mu\text{m}$  thick, 5 to 10 mm wide and have a working length of about 10 to 15 mm, after drying for 24 hours.

The measurements are performed at a constant temperature of 30°C.

The sample is subjected to a tensile stress and small strains (for example, a sinusoidal displacement of  $\pm 8 \mu\text{m}$  is applied thereto) during frequency scanning, the frequency ranging from 0.1 to 20 Hz. The process is thus performed in the linear domain, with small levels of strain.

From these measurements, the complex modulus  $E^* = E' + iE''$  of the film of test composition may be determined,  $E'$  being the storage modulus and  $E''$  the loss modulus. From these measurements, the dampening power:  $\text{tg}\delta = E''/E'$ , is also deduced.

### Breaking strain

The composition according to the invention is preferably capable of forming a film having a breaking strain of greater than or equal to 5%, especially ranging from 5% to 500%, preferably greater than or equal to 15%, especially ranging from 15% to 400%, and/or a breaking energy per unit volume  $W_r$  of greater than or equal to 0.2 J/cm<sup>3</sup>, especially ranging from 0.2



to  $100 \text{ J/cm}^3$ , preferably greater than  $1 \text{ J/cm}^3$ , especially ranging from 1 to  $50 \text{ J/cm}^3$ .

The breaking strain and the breaking energy per unit volume are determined by tensile tests performed on a film of composition about  $200 \text{ }\mu\text{m}$  thick. The film is obtained by pouring the composition onto a Teflon-coated mould and then drying on a plate thermostatically maintained at  $30^\circ\text{C}$  for 7 days, under ambient humidity conditions. To perform these tests, the film is cut into dumbbell-shaped specimens with a working length of  $33 \pm 1 \text{ mm}$  and a working width of  $6 \text{ mm}$ . The cross section (S) of the specimen is then defined as:  $S = \text{width} \times \text{thickness} (\text{cm}^2)$ ; this cross section will be used to calculate the stress.

The tests are performed, for example, on a tensile testing machine sold under the name Lloyd® LR5K. The measurements are performed at room temperature ( $20^\circ\text{C}$ ).

The specimens are pulled at a travelling speed of  $33 \text{ mm/minute}$ , corresponding to a rate of 100% elongation per minute.

A travelling speed is thus applied and the elongation  $\Delta L$  of the specimen and the force  $F$  required to apply this elongation are simultaneously measured. From these data  $\Delta L$  and  $F$ , the stress  $\sigma$  and strain  $\epsilon$  parameters are determined.

A curve of stress  $\sigma = (F/S)$  as a function of the strain  $\epsilon = (\Delta L/L_0) \times 100$  is thus obtained, the test being conducted until the specimen breaks,  $L_0$  being the initial length of the specimen.

The breaking strain is the maximum strain of the sample before the breaking point (in %).

The breaking energy per unit volume  $W_r$  in  $J/cm^3$  is defined as the area under this stress/strain curve such that:

$$W_r = \int_0^{\epsilon} \sigma \cdot d\epsilon$$

#### 1) Block polymer

The block polymer of the composition according to the invention is advantageously a film-forming linear block ethylene polymer.

The term "ethylene polymer" is understood to mean a polymer obtained by the polymerization of monomers containing an ethylenically unsaturated group.

The term "block polymer" is understood to mean a polymer containing at least 2 separate blocks, preferably at least three separate blocks.

;

The polymer is a polymer with a linear structure. In contrast, a polymer having a non-linear structure is, for example, a polymer with a branched, star, grafted or other structure.

The term "film-forming polymer" is understood to mean a polymer capable of forming, by itself or in the presence of an auxiliary film-forming agent, a continuous film that adheres to a support, especially to keratinous materials.

Advantageously, the block polymer of the composition according to the present invention comprises at least a first block and at least a second block of different glass transition temperatures ( $T_g$ ), the said first and second blocks being linked together via an intermediate segment comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block.

Advantageously, the first and the second blocks of the block polymer are incompatible with each other.

The expression "blocks that are incompatible with each other" means that the mixture of the polymer formed by the first block and of the polymer formed by the second block are immiscible in the main organic solvent of the organic solvent medium of the

composition, at room temperature (25°C) and atmospheric pressure ( $10^5$  Pa), for a content of polymers mixture greater or equal to 5% by weight, according to the total weight of the mixture (polymer and solvent), and wherein

- i) said polymers contents in the mixture are such as the corresponding weight ratio ranges from 10/90 to 90/10, and
- ii) each of the polymer corresponding to the first and second blocks has an average molar mass (weight-average or number-average molar mass) equal to the average mass of the block polymer  $\pm 15\%$ .

The expression "main organic solvent" means, in case where the organic solvent medium comprises a mixture of organic solvents, the polymerization solvent which has the highest content by weight relative to the total weight of the organic solvents.

In case where the organic solvent medium comprises two or more organic solvents which are present in the same weight ratios, said polymers mixture is immiscible in at least one of the solvent.

In case where the organic solvent medium comprises a single solvent, said single solvent is the main solvent.

The intermediate segment is a block comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block of the polymer and allows these blocks to be "compatibilized".

The block polymer preferably does not comprise any silicon atoms in its skeleton. The term "skeleton" means the main chain of the polymer, as opposed to the pendent side chains. Preferably, the polymer according to the invention is not water-soluble, that is to say the polymer is not soluble in water or in a mixture of water and of linear or branched lower monoalcohols having from 2 to 5 carbon atoms, such as ethanol, isopropanol or n-propanol, without pH modification, with an active material content of less than 1% by weight, at room temperature (25°C).

The block polymer is preferably not an elastomer.

The expression "non-elastomeric polymer" means a polymer which, when submitted to a stretching stress (for example when stretched by 30% of the original length) do not return to approximately its original length when released.

Specifically, "non-elastomeric polymer" means a polymer with an instantaneous recovery  $R_i < 50\%$  and a delayed recovery  $R_{2h} < 70\%$  after having undergone a 30% elongation. . Preferably,  $R_i$  is  $< 30\%$  and  $R_{2h}$  is  $< 50\%$ .

More specifically, the elastomeric nature of the polymer is determined according to the following protocol:

A polymer film is prepared by pouring a solution of the polymer into a Teflon-coated mould followed by drying for 7 days under ambient conditions regulated to  $23 \pm 5^\circ\text{C}$  and  $50 \pm 10\%$  relative humidity.

A film about 100  $\mu\text{m}$  thick is thus obtained, from which are cut rectangular specimens (for example using a punch) 15 mm wide and 80 mm long.

This sample is subjected to a tensile stress using a machine sold under the reference Zwick, under the same temperature and humidity conditions as for the drying operation.

The specimens are drawn at a speed of 50 mm/minute and the distance between the jaws is 50 mm, which corresponds to the initial length ( $l_0$ ) of the specimen.

The instantaneous recovery  $R_i$  is determined in the following manner:

- the specimen is stretched by 30% ( $\epsilon_{\max}$ ), i.e. about 0.3 times its initial length ( $l_0$ )
- the stress is released by applying a return speed equal to the tensile speed, i.e. 50 mm/minute, and the residual elongation percentage of the specimen, after returning to zero stress ( $\epsilon_i$ ), is measured.

The percentage instantaneous recovery ( $R_i$ ) is given by the formula below:

$$R_i = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_i) / \epsilon_{\max}) \times 100$$

To determine the delayed recovery, the residual percentage degree of elongation ( $\epsilon_{2h}$ ) of the specimen is measured 2 hours after returning to zero stress.

The delayed recovery in % ( $R_{2h}$ ) is given by the formula below:

$$R_{2h} = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{\max}) \times 100$$

As an example, a block polymer of the composition according to a specific embodiment of the invention preferably has an instantaneous recovery  $R_i$  of 10% and a delayed recovery  $R_{2h}$  of 30%.

The polymer according to the invention comprises at least a first block and at least a second block that have different glass transition temperatures ( $T_g$ ), the said first and second blocks being linked together via an intermediate segment comprising at least one constituent monomer of the first block and at

least one constituent monomer of the second block.

It is pointed out that, in the text hereinabove and hereinbelow, the terms "first" and "second" blocks do not in any way condition the order of the said blocks in the structure of the polymer.

Preferably, the block polymer has a polydispersity index  $I$  greater than 2, for example ranging from 2 to 9, preferably greater than or equal to 2.5, for example ranging from 2.5 to 8 and better still greater than or equal to 2.8 and especially ranging from 2.8 to 6.

The polydispersity index  $I$  of the polymer is equal to the ratio of the weight-average mass  $M_w$  to the number-average mass  $M_n$ .

The weight-average ( $M_w$ ) and number-average ( $M_n$ ) molar masses are determined by gel permeation liquid chromatography (THF solvent, calibration curve established with linear polystyrene standards, refractometric detector).

The weight-average mass ( $M_w$ ) of the polymer according to the invention is preferably less than or equal to 300 000, for example ranging from 35 000 to 200 000 and better still from 45 000 to 150 000.

The number-average mass ( $M_n$ ) of the polymer according to the invention is preferably less than or



equal to 70 000, for example ranging from 10 000 to 60 000 and better still from 12 000 to 50 000.

Each block of the block polymer of the composition according to the invention is derived from one type of monomer or from several different types of monomer.

This means that each block may consist of a homopolymer or a copolymer; this copolymer constituting the block may in turn be random or alternating.

Advantageously, the intermediate segment comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block of the polymer is a random polymer.

Preferably, the intermediate block is essentially derived from constituent monomers of the first block and of the second block.

The term "essentially" means at least 85%, preferably at least 90%, better still 95% and even better still 100%.

Advantageously, the intermediate block of the block polymer has a glass transition temperature  $T_g$  that is between the glass transition temperatures of the first and second blocks.

The first and second blocks of the block polymer of the composition have different glass transition temperatures.

The glass transition temperatures indicated for the first and second blocks of the block polymer may be theoretical Tg values determined from the theoretical Tg values of the constituent monomers of each of the blocks, which may be found in a reference manual such as the Polymer Handbook, 3rd Edition, 1989, John Wiley, according to the following relationship, known as Fox's law:

$$1/T_g = \sum_i (\omega_i / T_{g_i}),$$

$\omega_i$  being the mass fraction of the monomer  $i$  in the block under consideration and  $T_{g_i}$  being the glass transition temperature of the homopolymer of the monomer  $i$ .

Unless otherwise indicated, the Tg values indicated for the first and second blocks of the block polymer in the present patent application are theoretical Tg values.

The difference between the glass transition temperatures of the first and second blocks of the block polymer is generally greater than 10°C, preferably greater than 20°C and better still greater than 30°C.

In particular, the first block of the block polymer may be chosen from:

- a) a block with a Tg of greater than or equal to 40°C,
- b) a block with a Tg of less than or equal to 20°C,
- c) a block with a Tg of between 20 and 40°C, and the second block chosen from a category a), b) or c) that is different from the first block.

In the present invention, the expression: "between ... and ..." is intended to denote a range of values for which the limits mentioned are excluded, and "from ... to ..." and "ranging from ... to ..." are intended to denote a range of values for which the limits are included.

a) Block with a Tg of greater than or equal to 40°C

The block with a Tg of greater than or equal to 40°C of the block polymer has, for example, a Tg ranging from 40 to 150°C, preferably greater than or equal to 50°C, for example ranging from 50°C to 120°C and better still greater than or equal to 60°C, for example ranging from 60°C to 120°C.

The block with a Tg of greater than or equal to 40°C may be a homopolymer or a copolymer.

In the case where this block is a homopolymer, it is derived from monomers which are such that the

homopolymers prepared from these monomers have glass transition temperatures of greater than or equal to 40°C. This first block may be a homopolymer consisting of only one type of monomer (for which the Tg of the corresponding homopolymer is greater than or equal to 40°C).

In the case where the first block is a copolymer, it may be totally or partially derived from one or more monomers, the nature and concentration of which are chosen such that the Tg of the resulting copolymer is greater than or equal to 40°C. The copolymer may comprise, for example:

- monomers which are such that the homopolymers prepared from these monomers have Tg values of greater than or equal to 40°C, for example a Tg ranging from 40 to 150°C, preferably greater than or equal to 50°C, for example ranging from 50°C to 120°C and better still greater than or equal to 60°C, for example ranging from 60°C to 120°C, and

- monomers which are such that the homopolymers prepared from these monomers have Tg values of less than 40°C, chosen from monomers with a Tg of between 20 and 40°C and/or monomers with a Tg of less than or equal to 20°C, for example a Tg ranging from -100 to 20°C, preferably less than 15°C, especially ranging

from  $-80^{\circ}\text{C}$  to  $15^{\circ}\text{C}$  and better still less than  $10^{\circ}\text{C}$ , for example ranging from  $-50^{\circ}\text{C}$  to  $0^{\circ}\text{C}$ , as described later.

The monomers whose homopolymers have a glass transition temperature of greater than or equal to  $40^{\circ}\text{C}$  are chosen, for example, from the following monomers, also known as the main monomers:

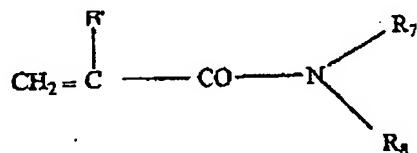
- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_1$

in which  $\text{R}_1$  represents a linear or branched unsubstituted alkyl group containing from 1 to 4 carbon atoms, such as a methyl, ethyl, propyl or isobutyl group or  $\text{R}_1$  represents a  $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$  cycloalkyl group,

- acrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}_2$

in which  $\text{R}_2$  represents a  $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$  cycloalkyl group such as isobornyl group or a tert-butyl group,

- (meth)acrylamides of formula:



in which  $\text{R}_7$  and  $\text{R}_8$ , which may be identical or different, each represent a hydrogen atom or a linear or branched  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{12}$  alkyl group such as an n-butyl, t-butyl, isopropyl, isohexyl, isooctyl or isononyl group; or  $\text{R}_7$  represents H and  $\text{R}_8$  represents a 1,1-dimethyl-3-oxobutyl group,

and R' denotes H or methyl. Examples of monomers that may be mentioned include N-butylacrylamide, N-t-butylacrylamide, N-isopropylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide and N,N-dibutylacrylamide,

- and mixtures thereof.

Main monomers that are particularly preferred are methyl methacrylate, isobutyl (meth)acrylate and isobornyl (meth)acrylate, and mixtures thereof.

b) Block with a Tg of less than or equal to 20°C

The block with a Tg of less than or equal to 20°C of the block polymer has, for example, a Tg ranging from -100 to 20°C, preferably less than or equal to 15°C, especially ranging from -80°C to 15°C and better still less than or equal to 10°C, for example ranging from -50°C to 0°C.

The block with a Tg of less than or equal to 20°C may be a homopolymer or a copolymer.

In the case where this block is a homopolymer, it is derived from monomers which are such that the homopolymers prepared from these monomers have glass transition temperatures of less than or equal to 20°C. This second block may be a homopolymer consisting of only one type of monomer (for which the Tg of the corresponding homopolymer is less than or equal to 20°C).

In the case where the block with a Tg of less than or equal to 20°C is a copolymer, it may be totally or partially derived from one or more monomers, the nature and concentration of which are chosen such that the Tg of the resulting copolymer is less than or equal to 20°C.

It may comprise, for example

- one or more monomers whose corresponding homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C, for example a Tg ranging from -100°C to 20°C, preferably less than 15°C, especially ranging from -80°C to 15°C and better still less than 10°C, for example ranging from -50°C to 0°C, and
- one or more monomers whose corresponding homopolymer has a Tg of greater than 20°C, such as monomers with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example a Tg ranging from 40 to 150°C, preferably greater than or equal to 50°C, for example ranging from 50°C to 120°C and better still greater than or equal to 60°C, for example ranging from 60°C to 120°C and/or monomers with a Tg of between 20 and 40°C, as described above.

Preferably, the block with a Tg of less than or equal to 20°C is a homopolymer.

The monomers whose homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C are preferably chosen from the following monomers, or main monomer:

- acrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,  
 $\text{R}_3$  representing a linear or branched  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{12}$   
unsubstituted alkyl group, with the exception of  
the tert-butyl group, in which one or more hetero  
atoms chosen from O, N and S is (are) optionally  
intercalated,

- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,  
 $\text{R}_4$  representing a linear or branched  $\text{C}_6$  to  $\text{C}_{12}$   
unsubstituted alkyl group, in which one or more  
hetero atoms chosen from O, N and S is (are)  
optionally intercalated,

- vinyl esters of formula  $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$   
in which  $\text{R}_5$  represents a linear or branched  $\text{C}_4$  to  
 $\text{C}_{12}$  alkyl group,

-  $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$  alcohol and vinyl alcohols ethers,  
-  $\text{N-(C}_4 \text{ to C}_{12})$ alkyl acrylamides, such as  
N-octylacrylamide,

- and mixtures thereof.

The main monomers that are particularly  
preferred for the block with a  $T_g$  of less than or equal  
to  $20^\circ\text{C}$  are alkyl acrylates whose alkyl chain contains  
from 1 to 10 carbon atoms, with the exception of the  
tert-butyl group, such as methyl acrylate, isobutyl  
acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, and mixtures  
thereof.

c) Block with a  $T_g$  of between  $20$  and  $40^\circ\text{C}$



The block with a Tg of between 20 and 40°C of the block polymer may be a homopolymer or a copolymer.

In the case where this block is a homopolymer, it is derived from monomers (or main monomer) which are such that the homopolymers prepared from these monomers have glass transition temperatures of between 20 and 40°C. This first block may be a homopolymer, consisting of only one type of monomer (for which the Tg of the corresponding homopolymer ranges from 20°C to 40°C).

The monomers whose homopolymer has a glass transition temperature of between 20 and 40°C are preferably chosen from n-butyl methacrylate, cyclodecyl acrylate, neopentyl acrylate and isodecylacrylamide, and mixtures thereof.

In the case where the block with a Tg of between 20 and 40°C is a copolymer, it is totally or partially derived from one or more monomers (or main monomer) whose nature and concentration are chosen such that the Tg of the resulting copolymer is between 20 and 40°C.

Advantageously, the block with a Tg of between 20 and 40°C is a copolymer totally or partially derived from:

- main monomers whose corresponding homopolymer has a Tg of greater than or equal to 40°C, for example a Tg ranging from 40°C to 150°C, preferably greater than or

equal to 50°C, for example ranging from 50 to 120°C and better still greater than or equal to 60°C, for example ranging from 60°C to 120°C, as described above, and/or - main monomers whose corresponding homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C, for example a Tg ranging from -100 to 20°C, preferably less than or equal to 15°C, especially ranging from -80°C to 15°C and better still less than or equal to 10°C, for example ranging from -50°C to 0°C, as described above, the said monomers being chosen such that the Tg of the copolymer forming the first block is between 20 and 40°C.

Such main monomers are chosen, for example, from methyl methacrylate, isobornyl acrylate and methacrylate, butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, and mixtures thereof.

Preferably, the proportion of the second block with a Tg of less than or equal to 20°C ranges from 10% to 85% by weight, better still from 20% to 70% and even better still from 20% to 50% by weight of the polymer.

However, each of the blocks of the block polymer may contain in small proportion at least one constituent monomer of the other block.

Thus, the first block of the block polymer may contain at least one constituent monomer of the second block, and vice versa.

Each of the first and/or second blocks of the block polymer may comprise, in addition to the monomers indicated above, one or more other monomers known as additional monomers, which are different from the main monomers mentioned above.

The nature and amount of this or these additional monomer(s) are chosen such that the block in which they are present has the desired glass transition temperature.

This additional monomer is chosen, for example, from:

a) hydrophilic monomers such as:

- ethylenically unsaturated monomers comprising at least one carboxylic or sulphonic acid function, for instance:

acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, maleic anhydride, itaconic acid, fumaric acid, maleic acid, acrylamidopropanesulphonic acid, vinylbenzoic acid, vinylphosphoric acid, and salts thereof,

- ethylenically unsaturated monomers comprising at least one tertiary amine function, for instance 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, dimethylamino-

ethyl methacrylate, diethylaminoethyl methacrylate and dimethylaminopropylmethacrylamide, and salts thereof,

- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_6$

in which  $\text{R}_6$  represents a linear or branched alkyl group containing from 1 to 4 carbon atoms, such as a methyl, ethyl, propyl or isobutyl group, the said alkyl group being substituted with one or more substituents chosen from hydroxyl groups (for instance 2-hydroxypropyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate) and halogen atoms (Cl, Br, I or F), such as trifluoroethyl methacrylate,

- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOR}_9$ ,

$\text{R}_9$  representing a linear or branched  $\text{C}_6$  to  $\text{C}_{12}$  alkyl group in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated, the said alkyl group being substituted with one or more substituents chosen from hydroxyl groups and halogen atoms (Cl, Br, I or F);

- acrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$ ,

$\text{R}_{10}$  representing a linear or branched  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{12}$  alkyl group substituted with one or more substituents chosen from hydroxyl and halogen atoms (Cl, Br, I or F), such as 2-hydroxypropyl acrylate and 2-hydroxyethyl acrylate, or  $\text{R}_{10}$  represents a

(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyl-O-POE (polyoxyethylene) with repetition of the oxyethylene unit 5 to 30 times, for example methoxy-POE, or

- R<sub>10</sub> represents a polyoxyethylenated group comprising from 5 to 30 ethylene oxide units
- b) ethylenically unsaturated monomers comprising one or more silicon atoms, such as methacryloxypropyltrimethoxysilane and methacryloxypropyltris(trimethylsiloxy)silane,
- and mixtures thereof.

Additional monomers that are particularly preferred are acrylic acid, methacrylic acid and trifluoroethyl methacrylate, and mixtures thereof.

According to one preferred embodiment, the block polymer of the composition according to the invention is a non-silicone polymer, i.e. a polymer free of silicon atoms.

This or these additional monomer(s) generally represent(s) an amount of less than or equal to 30% by weight, for example from 1% to 30% by weight, preferably from 5% to 20% by weight and more preferably from 7% to 15% by weight, relative to the total weight of the first and/or second blocks.

Preferably, each of the first and second blocks comprises at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid esters, and eventually at least one

monomer chosen from (meth)acrylic acid, and mixtures thereof.

Advantageously, each of the first and second blocks is totally derived from at least one monomer chosen from acrylic acid, (meth)acrylic acid esters, and eventually from at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid, and mixtures thereof.

Preferably, the polymer according to the invention is free of styrene. "Polymer free of styrene" means that the polymer contains less than 10% by weight, relative to the total weight of the polymer, preferably less than 5% by weight, better still, less than 2% by weight and even better still less than 1% by weight, or even does not contain styrene monomer such as styrene, styrene derivatives such as for instance methylstyrene, chlorostyrene or chloromethylstyrene.

The block polymer of the composition according to the invention may be obtained by free-radical solution polymerization according to the following preparation process:

- a portion of the polymerization solvent is introduced into a suitable reactor and heated until the adequate temperature for the polymerization is reached (typically between 60 and 120°C),

- once this temperature is reached, the constituent monomers of the first block are introduced in the presence of some of the polymerization initiator,
- after a time T corresponding to a maximum degree of conversion of 90%, the constituent monomers of the second block and the rest of the initiator are introduced,
- the mixture is left to react for a time T' (ranging from 3 to 6 hours), after which the mixture is cooled to room temperature,
- the polymer dissolved in the polymerization solvent is obtained.

The term "polymerization solvent" means a solvent or a mixture of solvents. The polymerization solvent may be chosen especially from ethyl acetate, butyl acetate, alcohols such as isopropanol or ethanol, aliphatic alkanes such as isododecane, and mixtures thereof. Preferably, the polymerization solvent is a mixture of butyl acetate and isopropanol or isododecane.

#### First embodiment

According to a first embodiment, the block polymer of the composition according to the invention comprises at least one (notably one) first block with a T<sub>g</sub> of greater than or equal to 40°C, as described above in a) and at least one (notably one) second block with

a Tg of less than or equal to 20°C, as described above in b).

Preferably, the first block with a Tg of greater than or equal to 40°C of the block polymer is a copolymer derived from monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C, such as the monomers described above.

Advantageously, the second block with a Tg of less than or equal to 20°C is a homopolymer derived from monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C, such as the monomers described above.

Preferably, the proportion of the block with a Tg of greater than or equal to 40°C of the block polymer ranges from 20% to 90%, better still from 30% to 80% and even better still from 50% to 70% by weight of the polymer. Preferably, the proportion of the block with a Tg of less than or equal to 20°C ranges from 5% to 75%, preferably from 15% to 50% and better still from 25% to 45% by weight of the polymer.

Thus, according to a first variant, the block polymer of the composition according to the invention may comprise:



- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example having a Tg ranging from 70 to 110°C, which is a methyl methacrylate/acrylic acid copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from 0 to 20°C, which is a methyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block which is a methyl methacrylate/acrylic acid/methyl acrylate copolymer.

According to a second variant, the block polymer of the composition according to the invention may comprise:

- a first block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 70 to 100°C, which is a methyl methacrylate/acrylic acid/trifluoroethyl methacrylate copolymer,
- a second block with a Tg of less than or equal to 20°C, for example ranging from 0 to 20°C, which is a methyl acrylate homopolymer, and
- an intermediate block which is a methyl methacrylate/acrylic acid/methyl acrylate/trifluoroethyl methacrylate random copolymer.

#### Second embodiment

According to a second embodiment, the block polymer of the composition according to the invention comprises a first block having a glass transition temperature (Tg) of between 20 and 40°C, in accordance

with the blocks described in c) and a second block having a glass transition temperature of less than or equal to 20°C, as described above in b) or a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C, as described in a) above.

Preferably, the proportion of the first block with a Tg of between 20 and 40°C ranges from 10% to 85% by weight of the polymer, better still from 30% to 80% and even better still from 50% to 70%.

When the second block is a block with a Tg of greater than or equal to 40°C, it is preferably present in a proportion ranging from 10% to 85% by weight, better still from 20% to 70% and even better still from 30% to 70% by weight of the polymer.

When the second block is a block with a Tg of less than or equal to 20°C, it is preferably present in a proportion ranging from 10% to 85% by weight, better still from 20% to 70% and even better still from 20% to 50% by weight of the polymer.

Preferably, the first block with a Tg of between 20 and 40°C of the block polymer is a copolymer derived from monomers which are such that the corresponding homopolymer has a Tg of greater than or equal to 40°C, and from monomers which are such that the corresponding homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C.

Advantageously, the second block with a Tg of less than or equal to 20°C or with a Tg of greater than or equal to 40°C is a homopolymer.

Advantageously, the block polymer of the composition according to the invention comprises:

- a first block with a Tg of between 20 and 40°C, for example with a Tg of 25 to 39°C, which is a copolymer comprising at least one methyl acrylate monomer, at least one methyl methacrylate monomer and at least one acrylic acid monomer,
- a second block with a Tg of greater than or equal to 40°C, for example ranging from 85 to 125°C, which is a homopolymer composed of methyl methacrylate monomers, and
- an intermediate block comprising at least one methyl acrylate, methyl methacrylate monomer, and
- an intermediate block comprising methyl methacrylate, at least one acrylic acid monomer and at least one methyl acrylate monomer.

The composition according to the invention advantageously comprises from 0.1% to 60% by weight, preferably from 0.5% to 50% by weight and more preferably from 1% to 40% by weight, of the said block polymer relative to the total weight of the composition.

Solvent medium

The cosmetic composition according to the invention comprises an organic solvent medium comprising an organic solvent or a mixture of organic solvents.

The organic solvent may be chosen from:

- ketones that are liquid at room temperature, such as methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, diisobutyl ketone, isophorone, cyclohexanone or acetone;
- alcohols that are liquid at room temperature, such as ethanol, isopropanol, diacetone alcohol, 2-butoxy-ethanol or cyclohexanol;
- glycols that are liquid at room temperature, such as ethylene glycol, propylene glycol, pentyleneglycol or glycerol;
- propylene glycol ethers that are liquid at room temperature such as propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether acetate or dipropylene glycol mono-n-butyl ether;
- cyclic ethers such as  $\gamma$ -butyrolactone;
- short-chain esters (containing from 3 to 8 carbon atoms in total) such as ethyl acetate, methyl acetate, propyl acetate, isopropyl acetate, n-butyl acetate, isopentyl acetate, methoxypropyl acetate or butyl lactate;

- ethers that are liquid at room temperature, such as diethyl ether, dimethyl ether or dichlorodiethyl ether;
- alkanes that are liquid at room temperature, such as decane, heptane, dodecane or cyclohexane;
- alkyl sulphoxides, such as dimethyl sulphoxide;
- aldehydes that are liquid at room temperature, such as benzaldehyde or acetaldehyde;
- heterocyclic compounds such as tetrahydrofuran;
- propylene carbonate or ethyl 3-ethoxypropionate;
- mixtures thereof.

The solvent is preferably chosen from short-chain esters containing from 3 to 8 carbon atoms in total, such as ethyl acetate, methyl acetate, propyl acetate, isopropyl acetate, n-butyl acetate, isopentyl acetate, methoxypropyl acetate or butyl lactate, and mixtures thereof.

The organic solvent medium preferably has a polarity P ranging from 0.422 to 0.725.

The polarity is defined as a function of the solubility parameters according to the Hansen solubility space, according to the following relationship:

$$P = \sqrt{(\delta p^2 + \delta h^2) / \delta t}$$

- $\delta_h$  characterizing the specific forces of interaction (such as hydrogen bonding, acid/base bonding, donor/acceptor bonding, etc.);
- $\delta_p$  characterizing the Debye interaction forces between permanent dipoles and also the Keesom interaction forces between induced dipoles and permanent dipoles; and
- $\delta_t = \sqrt{(\delta_p^2 + \delta_h^2 + \delta_d^2)}$ ,  $\delta_d$  characterizing the London dispersion forces derived from the formation of induced dipoles during molecular impacts.

The definition and calculation of the solubility parameters in the Hansen three-dimensional solubility space are described in the article by C.M. Hansen: "The three dimensional solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

When the solvent medium comprises a mixture of solvents, the polarity is determined from the solubility parameters of the mixture, which are themselves determined from those of the compounds taken separately, according to the following relationships:

$$\delta_{dmixt} = \sum_i x_i \delta_{di}; \quad \delta_{pmixt} = \sum_i x_i \delta_{pi} \quad \text{and} \quad \delta_{hmixt} = \sum_i x_i \delta_{hi}$$

in which  $x_i$  represents the volume fraction of the compound  $i$  in the mixture.

As organic solvents with a polarity ranging from 0.422 to 0.725, mention may be made in particular of methyl acetate, ethyl acetate, isopropyl acetate,

methoxypropyl acetate, butyl lactate, acetone, methyl ethyl ketone, diacetone alcohol,  $\gamma$ -butyrolactone, tetrahydrofuran, propylene carbonate, ethyl 3-ethoxypropionate and dimethyl sulphoxide, and mixtures thereof.

The organic solvent medium may represent from 10% to 95% by weight, preferably from 15% to 80% by weight and better still from 20% to 60% by weight, relative to the total weight of the composition.

The cosmetic composition according to the invention may eventually comprise an aqueous medium.

#### Additional film-forming polymer

The composition may comprise, besides the block polymer of the composition according to the invention, an additional polymer such as a film-forming polymer. According to the present invention, the term "film-forming polymer" means a polymer that is capable, by itself or in the presence of an auxiliary film-forming agent, of forming a continuous film that adheres to a support, especially to keratin materials.

Among the film-forming polymers that may be used in the composition of the present invention, mention may be made of synthetic polymers, of free-

radical type or of polycondensate type, and polymers of natural origin, and mixtures thereof.

The film-forming polymer may be chosen in particular from cellulose-based polymers such as nitrocellulose, cellulose acetate, cellulose acetobutyrate, cellulose acetopropionate or ethylcellulose, or alternatively polyurethanes, acrylic polymers, vinyl polymers, polyvinylbutyrals, alkyd resins, resins derived from aldehyde condensation products such as arylsulphonamide-formaldehyde resins, for instance toluenesulphonamide-formaldehyde resin, and arylsulphonamide-epoxy resins.

Film-forming polymers that may especially be used include nitrocellulose RS 1/8 sec.; RS 1/4 sec.; 1/2 sec.; RS 5 sec.; RS 15 sec.; RS 35 sec.; RS 75 sec.; RS 150 sec.; AS 1/4 sec.; AS 1/2 sec.; SS 1/4 sec.; SS 1/2 sec.; SS 5 sec., sold especially by the company Hercules; the toluenesulphonamide-formaldehyde resins "Ketjentflex MS80" from the company Akzo or "Santolite MHP" or "Santolite MS 80" from the company Faconnier or "Resimpol 80" from the company Pan Americana, the alkyd resin "Beckosol ODE 230-70-E" from the company Dainippon, the acrylic resin "Acryloid B66" from the company Rohm & Haas, and the polyurethane resin "Trixene PR 4127" from the company Baxenden.



The additional film-forming polymer may be present in the composition according to the invention in a content ranging from 0.1% to 60% by weight, preferably ranging from 2% to 40% by weight and better still from 5% to 25% by weight, relative to the total weight of the composition.

#### Plasticizer

The composition may also comprise at least one plasticizer. In particular, mention may be made, alone or as a mixture, of the usual plasticizers, such as:

- glycols and derivatives thereof such as diethylene glycol ethyl ether, diethylene glycol methyl ether, diethylene glycol butyl ether or diethylene glycol hexyl ether, ethylene glycol ethyl ether, ethylene glycol butyl ether or ethylene glycol hexyl ether;
- glycerol esters,
- propylene glycol derivatives and in particular propylene glycol phenyl ether, propylene glycol diacetate, dipropylene glycol butyl ether, tripropylene glycol butyl ether, propylene glycol methyl ether, dipropylene glycol ethyl ether, tripropylene glycol methyl ether, diethylene glycol methyl ether and propylene glycol butyl ether,

- acid esters, especially carboxylic acid esters, such as citrates, phthalates, adipates, carbonates, tartrates, phosphates or sebacates,
- oxyethylenated derivatives such as oxyethylenated oils, especially plant oils such as castor oil; mixtures thereof.

The amount of plasticizer may be chosen by a person skilled in the art on the basis of his general knowledge, so as to obtain a composition with cosmetically acceptable properties. The plasticizer is preferably present in an amount of less than 20%, preferably less than 15%, better still less than 10% and even better still less than 5% by weight relative to the total weight of the composition. The composition according to the invention is preferably free of plasticizer.

#### Dyestuff

The composition according to the invention may also comprise one or more dyestuffs chosen from water-soluble dyes and pulverulent dyestuffs, for instance pigments, nacres and flakes that are well known to those skilled in the art. The dyestuffs may be present in the composition in a content ranging from 0.01% to 50% by weight and preferably from 0.01% to 30% by weight relative to the weight of the composition.

The term "pigments" should be understood as meaning white or coloured, mineral or organic particles of any shape, which are insoluble in the physiological medium and which are intended to colour the composition.

The term "nacres" should be understood as meaning iridescent particles of any shape, produced especially by certain molluscs in their shell, or alternatively synthesized.

The pigments may be white or coloured, and mineral and/or organic. Among the mineral pigments that may be mentioned are titanium dioxide, optionally surface-treated, zirconium oxide or cerium oxide, and also zinc oxide, iron oxide (black, yellow or red) or chromium oxide, manganese violet, ultramarine blue, chromium hydrate and ferric blue, and metal powders, for instance aluminium powder or copper powder. Among the organic pigments that may be mentioned are carbon black, pigments of D & C type, and lakes based on cochineal carmine or on barium, strontium, calcium or aluminium.

The nacreous pigments may be chosen from white nacreous pigments such as mica coated with titanium or with bismuth oxychloride, coloured nacreous pigments such as titanium mica coated with iron oxides, titanium mica coated especially with ferric blue or chromium oxide, titanium mica coated with an organic

pigment of the abovementioned type and also nacreous pigments based on bismuth oxychloride.

The water-soluble dyes are, for example, beetroot juice or methylene blue.

The composition according to the invention may also comprise one or more fillers, especially in a content ranging from 0.01% to 50% by weight and preferably ranging from 0.01% to 30% by weight, relative to the total weight of the composition. The term "fillers" should be understood as meaning colourless or white, mineral or synthetic particles of any shape, which are insoluble in the medium of the composition, irrespective of the temperature at which the composition is manufactured. These fillers serve especially to modify the rheology or the texture of the composition.

The fillers may be mineral or organic in any form, platelet-shaped, spherical or oblong, irrespective of the crystallographic form (for example leaflet, cubic, hexagonal, orthorhombic, etc.). Mention may be made of talc, mica, silica, kaolin, polyamide (Nylon®) powders (Orgasol® from Atochem), poly- $\beta$ -alanine powder and polyethylene powder, powders of polytetrafluoroethylene polymers (Teflon®), lauroyllysine, starch, boron nitride, hollow polymer microspheres such as those of polyvinylidene

chloride/acrylonitrile, for instance Exapancel® (Nobel Industrie) or acrylic acid copolymers (Polytrap® from the company Dow Corning) and silicone resin microbeads (for example Tospearls® from Toshiba), elastomeric polyorganosiloxane particles, precipitated calcium carbonate, magnesium carbonate, magnesium hydrocarbonate, hydroxyapatite, hollow silica microspheres (Silica Beads® from Maprecos), glass or ceramic microcapsules, and metal soaps derived from organic carboxylic acids containing from 8 to 22 carbon atoms and preferably from 12 to 18 carbon atoms, for example zinc, magnesium or lithium stearate, zinc laurate or magnesium myristate.

#### Other additives

The composition may also comprise other ingredients commonly used in cosmetic compositions. Such ingredients may be chosen from spreading agents, wetting agents, dispersants, antifoams, preserving agents, UV-screening agents, active agents, surfactants, moisturizers, fragrances, neutralizers, stabilizers and antioxidants.

Needless to say, a person skilled in the art will take care to select this or these optional additional compound(s), and/or the amount thereof, such that the advantageous properties of the composition according to the invention are not, or are not

substantially, adversely affected by the envisaged addition.

Needless to say, a person skilled in the art will take care to select this or these optional additional compound(s) and/or the amount thereof, such that the advantageous properties of the composition for the use according to the invention are not, or are not substantially, adversely affected by the envisaged addition.

The examples that follow illustrate the invention, in a non-limiting manner.

In the examples that follow, the Tg values indicated for the first and second blocks are theoretical Tg values calculated in the manner defined above.

**Example 1: Preparation of a poly(methyl methacrylate)/acrylic acid/methyl acrylate) polymer R0048262A**

100 g of butyl acetate are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then raised so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C in 1 hour. 180 g of methyl methacrylate, 30 g of acrylic acid, 40 g of butyl acetate, 70 g of isopropanol and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox<sup>®</sup> 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour.

90 g of methyl acrylate, 70 g of butyl acetate, 20 g of isopropanol and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and then diluted with 105 g of butyl acetate and 45 g of isopropanol, and the mixture is then cooled.

A solution containing 40% polymer active material in a butyl acetate/isopropanol mixture is obtained.

A polymer comprising a poly(methyl methacrylate/acrylic acid) first block with a T<sub>g</sub> of 100°C, a polymethyl acrylate second block with a T<sub>g</sub> of 10°C and an intermediate block which is a methyl methacrylate/acrylic acid/polymethyl acrylate random polymer is obtained.

This polymer has a weight-average mass of 52 000 and a number-average mass of 18 000, i.e. a polydispersity index I of 2.89.

It has a storage modulus E' equal to 90 MPa at 30°C and 0.1 Hz and a tgδ value of 0.33 at 30°C and 20 Hz.

**Example 2: Preparation of a poly(methyl methacrylate)/acrylic acid/methyl acrylate) polymer R0052852A**

100 g of butyl acetate are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then raised so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C in 1 hour. 150 g of methyl methacrylate, 30 g of acrylic acid, 30 g of methyl acrylate, 40 g of butyl acetate, 70 g of isopropanol and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox<sup>®</sup> 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour.

90 g of methyl acrylate, 70 g of butyl acetate, 20 g of isopropanol and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and then diluted with 105 g of butyl acetate and 45 g of isopropanol, and the mixture is then cooled.

A solution containing 40% polymer active material in a butyl acetate/isopropanol mixture is obtained.

A polymer comprising a poly(acrylic acid/methyl acrylate) first block with a Tg of 80°C, a polymethyl acrylate second block with a Tg of 10°C and an intermediate block which is an acrylic acid/methyl acrylate/polymethyl acrylate random polymer is obtained.



This polymer has a weight-average mass of 50 000 and a number-average mass of 17 000, i.e. a polydispersity index I of 2.95.

It has a storage modulus  $E'$  equal to 12 MPa at 30°C and 0.1 Hz and a  $\tan \delta$  value of 0.54 at 30°C and 20 Hz.

**Example 3: Preparation of a poly(acrylic acid/methyl acrylate/methyl acrylate/trifluoroethyl methacrylate) polymer R0052853A**

100 g of butyl acetate are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then raised so as to pass from room temperature (25°C) to 90°C in 1 hour. 120 g of methyl methacrylate, 30 g of acrylic acid, 60 g of trifluoroethyl methacrylate, 40 g of butyl acetate, 70 g of isopropanol and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox® 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour.

90 g of methyl acrylate, 70 g of butyl acetate, 20 g of isopropanol and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and then diluted with 105 g of butyl acetate and 45 g of isopropanol, and the mixture is then cooled.

A solution containing 40% polymer active material in a butyl acetate/isopropanol mixture is obtained.

A polymer comprising a poly(acrylic acid/methyl methacrylate/trifluoroethyl methacrylate) first block with a Tg of 85°C, a polymethyl acrylate second block with a Tg of 10°C and an intermediate block which is an acrylic acid/methyl acrylate/polymethyl acrylate/trifluoroethyl methacrylate random polymer is obtained.

This polymer has a weight-average mass of 53 000 and a number-average mass of 17 500, i.e. a polydispersity index I of 3.03.

It has a storage modulus E' equal to 3 MPa at 30°C and 0.1 Hz and a tgδ value of 0.34 at 30°C and 20 Hz.

**Example 4: Preparation of a poly(methyl methacrylate/methyl acrylate/acrylic acid) polymer R0055742A**

210 g of ethyl acetate are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then increased so as to pass from room temperature (25°C) to 78°C over 1 hour. 54 g of methyl methacrylate, 21 g of acrylic acid, 135 g of methyl acrylate and 1.8 g of 2,5-bis(2-

ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox<sup>®</sup> 141 from Akzo Nobel) are then added, at 78°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour.

90 g of methyl methacrylate, 90 g of ethyl acetate and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 78°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 78°C for 3 hours and is then diluted with 150 g of ethyl acetate and cooled.

A solution containing 40% polymer active material in ethyl acetate is obtained.

The polymer obtained comprises a poly(methyl acrylate/methyl methacrylate/acrylic acid) first block with a T<sub>g</sub> of 35°C, a poly(methyl methacrylate) second block with a T<sub>g</sub> of 100°C and an intermediate block which is a methyl methacrylate/acrylic acid/polymethyl acrylate random polymer.

This polymer has a weight-average mass of 141 000 and a number-average mass of 50 000, i.e. a polydispersity index I of 2.82.

**Example 5: Preparation of a poly(methyl methacrylate/methyl acrylate/acrylic acid) polymer**

100 g of butyl acetate are introduced into a 1 litre reactor and the temperature is then raised so

as to pass from room temperature (25°C) to 90°C over 1 hour. 50.4 g of methyl methacrylate, 21 g of acrylic acid, 138.6 g of methyl acrylate, 40 g of butyl acetate, 70 g of isopropanol and 1.8 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane (Trigonox<sup>®</sup> 141 from Akzo Nobel) are then added, at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 1 hour.

90 g of methyl methacrylate, 70 g of butyl acetate, 20 g of isopropanol and 1.2 g of 2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexane are then introduced into the above mixture, still at 90°C and over 1 hour.

The mixture is maintained at 90°C for 3 hours and then diluted with 105 g of butyl acetate and 45 g of isopropanol, and cooled.

A solution containing 40% polymer active material in a butyl acetate/isopropanol mixture is obtained.

The polymer obtained comprises a poly(methyl acrylate/methyl methacrylate/acrylic acid) first block with a T<sub>g</sub> of 35°C, a poly(methyl methacrylate) second block with a T<sub>g</sub> of 100°C and an intermediate block which is a methyl methacrylate/acrylic acid/polymethyl acrylate random polymer.

#### **Example 6: Nail varnish**

A nail varnish having the composition below was prepared:

Polymer of Example 1	23.8 g	AM
Butyl acetate	24.99 g	
Isopropanol	10.71 g	
Hexylene glycol	2.5 g	
DC Red 7 Lake	1 g	
Hectorite modified with stearyldimethyl- benzylammonium chloride (Bentone® 27V from Elementis)	1.3 g	
Ethyl acetate	qs	100 g

After application to the nails, this varnish was considered as having very good staying power and impact strength properties.

The composition below may be prepared:

#### **Example 7: Nail varnish**

Polymer of Example 4	23.8 g	AM
Butyl acetate	24.99 g	
Isopropanol	10.71 g	
DC Red 7 Lake	1 g	
Hectorite modified with stearyldimethylbenzylammonium chloride (Bentone® 27V from Elementis)	1.3 g	
Ethyl acetate	qs	100 g

### Packaging :

According to another aspect of the invention, there is provided a nail varnish product comprising : i) a container delimiting at least one compartment closed by a cap, and ii) a composition according to the invention received inside said compartment.

The container may be in the form of a bottle and can be formed, at least in part, of glass or of a material other than glass, such as at least one thermoplastic material, such as PP or PE or a metal.

In a closed position of the container, the cap may be linked to the container by a threading arrangement.

As an alternative the cap may be linked to the container by an arrangement other than a threading arrangement, such as snap-fitting.

Advantageously, the product comprises an applicator element which can be in the form of a brush having at least one tuft of bristles. As an alternative, the applicator element may be in a form other than a brush having at least one tuft of bristles, for example, in the form of a spatula or a foam pad.

## CLAIMS

1. Nail varnish composition comprising, in a cosmetically acceptable medium comprising a organic solvent medium, at least one block polymer, the said composition being capable of forming a film with a tangent delta ( $\text{tg}\delta$ ) dampening power of greater than or equal to 0.4 at a temperature of 30°C and a frequency of 20 Hz.

2. Composition according to the preceding claim, characterized in that the film of composition has a tangent delta  $\text{tg}\delta$  dampening power of greater than or equal to 0.5 at a temperature of 30°C and a frequency of 20 Hz.

3. Composition according to either of the preceding claims, characterized in that the film of composition has a storage modulus  $E'$  of greater than or equal to 1 MPa, preferably greater than or equal to 5 MPa and better still greater than or equal to 10 MPa at a temperature of 30°C and a frequency of 0.1 Hz.

4. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the composition is capable of forming a film with a breaking strain  $\delta r$  of greater than or equal to 5%, especially ranging from 5% to 500%, preferably greater than or equal to 15%, especially ranging from 15% to 400%, and/or a breaking

energy per unit volume  $W_r$  of greater than or equal to  $0.2 \text{ J/cm}^3$  at a temperature of  $20^\circ\text{C}$ .

5. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the block polymer comprises at least a first block and at least a second block of different glass transition temperatures ( $T_g$ ), the said first and second blocks being linked together via an intermediate segment comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block.

6. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the first and the second blocks of the block polymer are incompatible with each other.

7. Composition according to the preceding claim, characterized in that the first block of the block polymer is chosen from:

- a) a block with a  $T_g$  of greater than or equal to  $40^\circ\text{C}$ ,
- b) a block with a  $T_g$  of less than or equal to  $20^\circ\text{C}$ ,
- c) a block with a  $T_g$  of between 20 and  $40^\circ\text{C}$ ,  
and



the second block is chosen from a category a), b) or c) that is different from the first block.

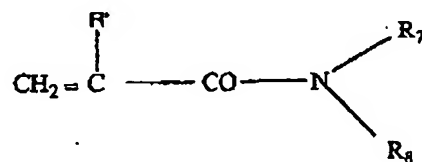
8. Composition according to the preceding claim, characterized in that the block with a Tg of greater than or equal to 40°C of the block polymer is totally or partially derived from one or more monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C.

9. Composition according to the preceding claim, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C are chosen from the following monomers:

- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$  in which  $\text{R}_1$  represents a linear or branched unsubstituted alkyl group containing from 1 to 4 carbon atoms, such as a methyl, ethyl, propyl or isobutyl group or  $\text{R}_1$  represents a  $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$  cycloalkyl group,

- acrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  in which  $\text{R}_2$  represents a  $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$  cycloalkyl group such as isobornyl group or a tert-butyl group,

- (meth)acrylamides of formula:



in which  $R_7$  and  $R_8$ , which may be identical or different, each represent a hydrogen atom or a linear or branched alkyl group with 1 to 12 carbon atoms such as an n-butyl, t-butyl, isopropyl, isohexyl, isooctyl or isononyl group; or  $R_7$  represents H and  $R_8$  represents a 1,1-dimethyl-3-oxobutyl group, and  $R'$  denotes H or methyl,

- and mixtures thereof.

10. Composition according to Claim 8 or 9, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C are chosen from methyl methacrylate, isobutyl methacrylate and isobornyl (meth)acrylate, and mixtures thereof.

11. Composition according to Claim 7, characterized in that the block with a  $T_g$  of less than or equal to 20°C of the block polymer is totally or partially derived from one or more monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C.

12. Composition according to the preceding claim, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C are chosen from the following monomers:

- acrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,  
 $\text{R}_3$  representing a linear or branched  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{12}$   
unsubstituted alkyl group, with the exception of the  
tert-butyl group, in which one or more hetero atoms  
chosen from O, N and S is (are) optionally  
intercalated;

- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,  
 $\text{R}_4$  representing a linear or branched  $\text{C}_6$  to  $\text{C}_{12}$   
unsubstituted alkyl group, in which one or more hetero  
atoms chosen from O, N and S is (are) optionally  
intercalated;

- vinyl esters of formula  $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$   
in which  $\text{R}_5$  represents a linear or branched  $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$   
alkyl group;

-  $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$   $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$  alcohol and vinyl alcohol  
ethers;

-  $\text{N-(C}_4 \text{ to C}_{12})$ alkyl acrylamides, such as  
N-octylacrylamide;

- and mixtures thereof.

13. Composition according to the preceding  
claim, characterized in that the monomers whose  
corresponding homopolymer has a glass transition  
temperature of less than or equal to  $20^\circ\text{C}$  are chosen  
from alkyl acrylates whose alkyl chain contains from 1  
to 10 carbon atoms, with the exception of the tert-  
butyl group.

14. Composition according to Claim 7, characterized in that the block with a Tg of between 20 and 40°C is totally or partially derived from one or more monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of between 20 and 40°C.

15. Composition according to the preceding claim, characterized in that the block with a Tg of between 20 and 40°C is totally or partially derived from monomers which are such that the corresponding homopolymer has a Tg of greater than or equal to 40°C and from monomers which are such that the corresponding homopolymer has a Tg of less than or equal to 20°C.

16. Composition according to Claim 14 or 15, characterized in that the block with a Tg of between 20 and 40°C is totally or partially derived from monomers chosen from methyl methacrylate, isobornyl acrylate, isobornyl methacrylate, trifluoroethyl methacrylate, butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, and mixtures thereof.

17. Composition according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the block polymer comprises at least a first block and at least a second block, the first block having a glass transition temperature (Tg) of greater than or equal to 40°C, and the second block having a glass transition temperature of less than or

equal to 20°C, the said first and second blocks being linked together via an intermediate segment comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block.

18. Composition according to the preceding claim, characterized in that the first block of the block polymer is totally or partially derived from one or more monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C.

19. Composition according to Claim 17, characterized in that the first block is a copolymer derived from monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C.

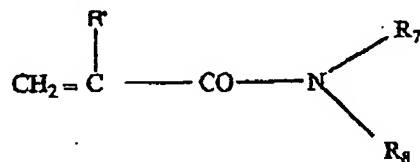
20. Composition according to Claim 18 or 19, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C are chosen from the following monomers:

- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$   
in which  $\text{R}_1$  represents a linear or branched unsubstituted alkyl group containing from 1 to 4 carbon atoms, such as a methyl, ethyl, propyl or isobutyl group or  $\text{R}_1$  represents a  $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$  cycloalkyl group,

- acrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

in which R<sub>2</sub> represents a C<sub>4</sub> to C<sub>12</sub> cycloalkyl group such as isobornyl group or a tert-butyl group,

- (meth)acrylamides of formula:



in which R<sub>7</sub> and R<sub>8</sub>, which may be identical or different, each represent a hydrogen atom or a linear or branched alkyl group with 1 to 12 carbon atoms such as an n-butyl, t-butyl, isopropyl, isohexyl, isooctyl or isononyl group; or R<sub>7</sub> represents H and R<sub>8</sub> represents a 1,1-dimethyl-3-oxobutyl group, and R' denotes H or methyl,

- and mixtures thereof.

21. Composition according to one of Claims 18 to 20, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C are chosen from methyl methacrylate, isobutyl methacrylate and isobornyl (meth)acrylate, and mixtures thereof.

22. Composition according to one of Claims 17 to 21, characterized in that the proportion of the first block of the block polymer ranges from 20% to 90%, better still from 30% to 80% and even better still from 50% to 70%, by weight of the polymer.

23 Composition according to one of Claims 17 to 22, characterized in that the second block of the block polymer is totally or partially derived from one or more monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C.

24 Composition according to one of Claims 17 to 22, characterized in that the second block is a homopolymer derived from monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C.

25 Composition according to one of Claims 23 or 24, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C are chosen from the following monomers:

- acrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,  
 $\text{R}_3$  representing a linear or branched  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{12}$  unsubstituted alkyl group, with the exception of the tert-butyl group, in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated;

- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,  
 $\text{R}_4$  representing a linear or branched  $\text{C}_6$  to  $\text{C}_{12}$  unsubstituted alkyl group, in which one or more hetero

atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated;

- vinyl esters of formula  $R_5-CO-O-CH=CH_2$  in which  $R_5$  represents a linear or branched  $C_4$  to  $C_{12}$  alkyl group;

- $C_4$  to  $C_{12}$   $C_4$  to  $C_{12}$  alcohol and vinyl alcohol ethers;

- $N-(C_4 \text{ to } C_{12})$ alkyl acrylamides, such as N-octylacrylamide;

- and mixtures thereof.

26 Composition according to one of Claims 23 to 25, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of less than or equal to  $20^\circ C$  are chosen from alkyl acrylates whose alkyl chain contains from 1 to 10 carbon atoms, with the exception of the tert-butyl group.

27 Composition according to one of Claims 20 to 26, characterized in that the proportion of the second block with a  $T_g$  of less than or equal to  $20^\circ C$  of the block polymer ranges from 5% to 75%, better still from 15% to 50% and even better still from 25% to 45%, by weight of the polymer.

28 Composition according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the block polymer comprises at least a first block and at least a second block, the



first block having a glass transition temperature ( $T_g$ ) of between 20 and 40°C and the second block having a glass transition temperature of less than or equal to 20°C or a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C, the said first and second blocks being linked together via an intermediate segment comprising at least one constituent monomer of the first block and at least one constituent monomer of the second block.

29 Composition according to the preceding claim, characterized in that the first block with a  $T_g$  of between 20 and 40°C of the block polymer is totally or partially derived from one or more monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of between 20 and 40°C.

30 Composition according to Claim 28 or 29, characterized in that the first block with a  $T_g$  of between 20 and 40°C of the block polymer is a copolymer derived from monomers which are such that the corresponding homopolymer has a  $T_g$  of greater than or equal to 40°C, and from monomers which are such that the corresponding homopolymer has a  $T_g$  of less than or equal to 20°C.

31. Composition according to one of Claims 28 to 30, characterized in that the first block

with a Tg of between 20 and 40°C of the block polymer is derived from monomers chosen from methyl methacrylate, isobornyl acrylate, isobornyl methacrylate, butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, and mixtures thereof.

32 Composition according to one of Claims 28 to 31, characterized in that the proportion of the first block with a Tg of between 20 and 40°C of the block polymer ranges from 10% to 85%, better still from 30% to 80% and even better still from 50% to 70% by weight of the polymer.

33 Composition according to one of Claims 28 to 32, characterized in that the second block of the block polymer has a Tg of greater than or equal to 40°C and is totally or partially derived from one or more monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C.

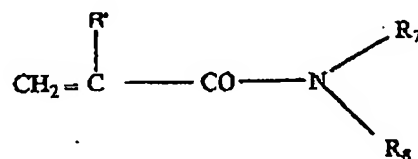
34 Composition according to one of Claims 28 to 33, characterized in that the second block of the block polymer has a Tg of greater than or equal to 40°C and is a homopolymer derived from monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C.

35 Composition according to one of Claims 30 to 34, characterized in that the monomers whose corresponding polymer has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C are chosen from the following monomers:

- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$  in which  $\text{R}_1$  represents a linear or branched unsubstituted alkyl group containing from 1 to 4 carbon atoms, such as a methyl, ethyl, propyl or isobutyl group or  $\text{R}_1$  represents a  $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$  cycloalkyl group,

- acrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  in which  $\text{R}_2$  represents a  $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$  cycloalkyl group such as isobornyl group or a tert-butyl group,

- (meth)acrylamides of formula:



in which  $\text{R}_7$  and  $\text{R}_8$ , which may be identical or different, each represent a hydrogen atom or a linear or branched alkyl group with 1 to 12 carbon atoms such as an n-butyl, t-butyl, isopropyl, isohexyl, isooctyl or isononyl group; or  $\text{R}_7$  represents H and  $\text{R}_8$  represents a 1,1-dimethyl-3-oxobutyl group, and  $\text{R}'$  denotes H or methyl,

- and mixtures thereof.

36 Composition according to one of Claims 30 to 35, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of greater than or equal to 40°C are chosen from methyl methacrylate, isobutyl methacrylate and isobornyl (meth)acrylate, and mixtures thereof.

37 Composition according to one of Claims 28 to 36, characterized in that the proportion of the second block with a Tg of greater than or equal to 40°C of the block polymer ranges from 10% to 85%, preferably from 20% to 70% and better still from 30% to 70%, by weight of the polymer.

38 Composition according to one of Claims 28 to 32, characterized in that the second block has a Tg of less than or equal to 20°C and is totally or partially derived from one or more monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C.

39 Composition according to one of Claims 28 to 32, characterized in that the second block of the block polymer has a Tg of less than or equal to 20°C and is a homopolymer derived from monomers which are such that the homopolymer prepared from these monomers has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C.

40. Composition according to Claim 38 or 39, characterized in that the monomers whose corresponding homopolymer has a glass transition temperature of less than or equal to 20°C are chosen from the following monomers:

- acrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,  
 $\text{R}_3$  representing a linear or branched  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{12}$  unsubstituted alkyl group, with the exception of the tert-butyl group, in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated;
- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,  
 $\text{R}_4$  representing a linear or branched  $\text{C}_6$  to  $\text{C}_{12}$  unsubstituted alkyl group, in which one or more hetero atoms chosen from O, N and S is (are) optionally intercalated;
- vinyl esters of formula  $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$   
in which  $\text{R}_5$  represents a linear or branched  $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$  alkyl group;
- $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$  alcohol and vinyl alcohol ethers;
- N-( $\text{C}_4$  to  $\text{C}_{12}$ )alkyl acrylamides, such as N-octylacrylamide;
- and mixtures thereof.

41. Composition according to one of Claims 38 to 40, characterized in that the monomers

whose homopolymers have glass transition temperatures of less than or equal to 20°C are chosen from alkyl acrylates whose alkyl chain contains from 1 to 10 carbon atoms, with the exception of the tert-butyl group.

42. Composition according to one of Claims 38 to 41, characterized in that the proportion of the block with a glass transition temperature of less than or equal to 20°C of the block polymer ranges from 20% to 90%, better still from 30% to 80% and even better still from 50% to 70%, by weight of the polymer.

43. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the first block and/or the second block of the block polymer comprises at least one additional monomer.

44. Composition according to the preceding claim, characterized in that the additional monomer is chosen from hydrophilic monomers and ethylenically unsaturated monomers comprising one or more silicon atoms, and mixtures thereof.

45. Composition according to Claim 43 or 44, characterized in that the additional monomer is chosen from:

- ethylenically unsaturated monomers comprising at least one carboxylic or sulphonic acid function,

- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$   
in which  $\text{R}_6$  represents a linear or branched alkyl  
group containing from 1 to 4 carbon atoms, such as  
a methyl, ethyl, propyl or isobutyl group, the  
said alkyl group being substituted with one or  
more substituents chosen from hydroxyl groups (for  
instance 2-hydroxypropyl methacrylate or  
2-hydroxyethyl methacrylate) and halogen atoms (Cl,  
Br, I or F), such as trifluoroethyl methacrylate,
- methacrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$ ,  
 $\text{R}_9$  representing a linear or branched  $\text{C}_6$  to  $\text{C}_{12}$  alkyl  
group in which one or more hetero atoms chosen  
from O, N and S are optionally intercalated, the  
said alkyl group being substituted with one or  
more substituents chosen from hydroxyl groups and  
halogen atoms (Cl, Br, I or F);
- acrylates of formula  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$ ,  
 $\text{R}_{10}$  representing a linear or branched  $\text{C}_1$  to  $\text{C}_{12}$   
alkyl group substituted with one or more  
substituents chosen from hydroxyl groups and  
halogen atoms (Cl, Br, I and F), such as  
2-hydroxypropyl acrylate and 2-hydroxyethyl  
acrylate, or  $\text{R}_{10}$  represents a  
 $(\text{C}_1\text{-C}_{12})\text{alkyl-O-POE}$  (polyoxyethylene) with  
repetition of the oxyethylene unit from 5 to  
30 times, for example methoxy-POE, or  $\text{R}_{10}$

represents a polyoxyethylenated group comprising from 5 to 30 ethylene oxide units,  
- ethylenically unsaturated monomers comprising at least one tertiary amine function,  
and mixtures thereof.

46 Composition according to one of Claims 43 to 45, characterized in that the additional monomer(s) is (are) chosen from acrylic acid, methacrylic acid and trifluoroethyl methacrylate, and mixtures thereof.

47. Composition according to one of Claims 43 to 46, characterized in that the additional monomer(s) represent(s) from 1% to 30% by weight relative to the total weight of the first and/or second blocks of the block polymer.

48. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that each of the first and second blocks of the block polymer comprises at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid esters and eventually at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid and mixtures thereof.

49 composition according to one of the preceding claims, characterized in that each of the first and second blocks of the block polymer is totally derived from at least one monomer chosen from acrylic



acid, (meth)acrylic acid, and eventually at least one monomer chosen from (meth)acrylic acid and mixtures thereof.

50. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the difference between the glass transition temperatures ( $T_g$ ) of the first and second blocks of the block polymer is greater than  $10^{\circ}\text{C}$ , better still greater than  $20^{\circ}\text{C}$ , preferably greater than  $30^{\circ}\text{C}$  and better still greater than  $40^{\circ}\text{C}$ .

51. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the intermediate block of the block polymer has a glass transition temperature that is between the glass transition temperatures of the first and second blocks.

52. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the block polymer has a polydispersity index  $I$  greater than 2, preferably greater than or equal to 2.5 and preferably greater than or equal to 2.8.

53. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the block polymer has a polydispersity index of between 2.8 and 6.

54. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the block polymer is a film-forming linear block ethylene polymer.

55. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the block polymer has a weight-average mass ( $M_w$ ) which is less than or equal to 300 000.

56. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the block polymer has a weight-average mass ( $M_w$ ) which ranges from 35 000 to 200 000 and better still from 45 000 to 150 000.

57. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the block polymer has a number-average mass ( $M_n$ ) which is less than or equal to 70 000.

58. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the block polymer has a number-average mass ( $M_n$ ) which ranges from 10 000 to 60 000 and better still from 12 000 to 50 000.

59. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the block polymer is not soluble to an active material content of at least 1% by weight in water or in a mixture of water and of linear or branched lower monoalcohols having from 2 to 5 carbon atoms., without pH modification at room temperature (25°C).

60. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the block polymer is not an elastomer.

61. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that the block polymer represents from 0.1% to 60% by weight, preferably from 0.5% to 50% and better still from 1% to 40% by weight, relative to the total weight of the composition.

62. Composition according to the preceding claim, characterized in that the organic solvent medium comprises an organic solvent chosen from:

- ketones that are liquid at room temperature, such as methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, diisobutyl ketone, isophorone, cyclohexanone or acetone;
- alcohols that are liquid at room temperature, such as ethanol, isopropanol, diacetone alcohol, 2-butoxy-ethanol or cyclohexanol;
- glycols that are liquid at room temperature, such as ethylene glycol, propylene glycol, pentyleneglycol or glycerol;
- propylene glycol ethers that are liquid at room temperature such as propylene glycol monomethyl ether,

propylene glycol monomethyl ether acetate or

dipropylene glycol mono-n-butyl ether;

- cyclic ethers such as  $\gamma$ -butyrolactone;
- short-chain esters (containing from 3 to 8 carbon atoms in total) such as ethyl acetate, methyl acetate, propyl acetate, isopropyl acetate, n-butyl acetate, isopentyl acetate, methoxypropyl acetate or butyl lactate;
- ethers that are liquid at room temperature, such as diethyl ether, dimethyl ether or dichlorodiethyl ether;
- alkanes that are liquid at room temperature, such as decane, heptane, dodecane or cyclohexane;
- alkyl sulphoxides, such as dimethyl sulphoxide;
- aldehydes that are liquid at room temperature, such as benzaldehyde or acetaldehyde;
- heterocyclic compounds such as tetrahydrofuran;
- propylene carbonate or ethyl 3-ethoxypropionate;
- mixtures thereof.

63. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the organic solvent medium has a polarity P ranging from 0.422 to 0.725.

64. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that the organic solvent medium represents from 10% to 95% by weight,

preferably from 15% to 80% by weight and better still from 20% to 60% by weight, relative to the total weight of the composition.

65. Composition according to one of the preceding claims, characterized in that it comprises an additional film-forming polymer.

66. Composition according to the preceding claim, characterized in that the film-forming polymer is present in a content ranging from 0.1% to 60% by weight, preferably ranging from 2% to 40% by weight and better still from 5% to 25% by weight, relative to the total weight of the composition.

67. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises a plasticizer in an amount of less than 20%, preferably less than 15%, better still less than 10% and even better still less than 5% by weight, relative to the total weight of the composition.

68. Composition according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises a dyestuff.

69. Composition according to the preceding claim, characterized in that the dyestuff is present in a content ranging from 0.01% to 50% by weight and preferably from 0.01% to 30% by weight, relative to the total weight of the composition.

70. Non-therapeutic cosmetic makeup or care process for the nails, comprising the application to the nails of at least one coat of a nail varnish composition according to one of Claims 1 to 69.

71. Use of a nail varnish composition comprising at least one block polymer according to one of the claims 1 to 69, the said composition being capable of forming a film with a tangent delta ( $\text{tg}\delta$ ) dampening power of greater than or equal to 0.4 at a temperature of 30°C and a frequency of 20 Hz, to obtain a glossy film, applied to the nails, that shows good staying power and good wear resistance.

72. - Nail varnish product comprising : i) a container delimiting at least one compartment closed by a cap, and ii) a composition received inside said compartment, said composition being according to anyone of claims 1 to 69.

73. - Nail varnish product according to claim 72 wherein the container is, at least in part, formed of glass.

74. - Nail varnish product according to claim 72 wherein the container is, at least in part, formed

of a material other than a glass, for example a thermoplastic material or a metal.

75. - Nail varnish product according to anyone of claims 72 to 74 wherein in a closed position of the container, the cap is linked to the container by a threading arrangement.

76. - Nail varnish product according to anyone of claims 72 to 74 wherein in a closed position of the container, the cap is linked to the container by an arrangement other than a threading arrangement, such as snap-fitting.

77. - Nail varnish product according to anyone of claims 72 to 74 wherein it comprises an applicator element in the form of a brush having at least one tuft of bristles.

78. - Nail varnish product according to anyone of claims 72 to 74 wherein it comprises an applicator element in a form other than a brush having at least one tuft of bristles, for example, a spatula.

## 1. ABSTRACT

The present invention relates to a nail varnish composition comprising, in a cosmetically acceptable medium comprising an organic solvent medium, at least one block polymer, the said composition being capable of forming a film with a tangent delta ( $\text{tg}\delta$ ) dampening power of greater than or equal to 0.4 at a temperature of 30°C and a frequency of 20 Hz.

A subject of the invention is also the use of such a composition to obtain a film, deposited on the nails, which is glossy and which shows good staying power and wear resistance.

## 2. Representative Drawing

None